

DISSERTATION

SYNTHESE PHOTOREAKTIVER POLYMERE ZUR
OPTISCHEN STRUKTURIERUNG DÜNNER SCHICHTEN

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

Vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

von

Dipl.-Chem. Ulrike Georgi

* 21. Februar 1984 in Hagenow

Eingereicht am 21.01.2014

Die Dissertation wurde in der Zeit von April 2009 bis Januar 2013 am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. angefertigt.

Gutachter:

Prof Dr. Brigitte Voit, Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. / TU Dresden

Prof. Dr. Dirk Kuckling, Organische und Makromolekulare Chemie, Universität
Paderborn

Verteidigt am:

09. Mai 2014

INHALTSVERZEICHNIS

INHALTSVERZEICHNIS	I
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	III
TABELLENVERZEICHNIS	IX
ABKÜRZUNGS- UND SYMBOLVERZEICHNIS	XI
1 EINLEITUNG UND ZIELSTELLUNG	1
2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN	7
2.1 PHOTOREAKTIVE POLYMERE	7
2.1.1 Azobenzenhaltige Polymere und deren Anwendungen	7
2.1.2 Arylazosulfonathaltige Polymere und deren Anwendungen	11
2.1.3 Photolabil geschützte Amine in Polymeren und zur Oberflächenstrukturierung	17
2.2 NICHT-LINEAR OPTISCHE EFFEKTE – FREQUENZVERDOPPLUNG	21
2.3 OBERFLÄCHENPLASMONENRESONANZ UND SHG AN METALLISCHEN NANOPARTIKELN	23
2.4 PHOTOCHEMISCHE STRUKTURIERUNG DÜNNER SCHICHTEN	26
2.5 NANOLITHOGRAPHISCHE STRUKTURIERUNG MITTELS PLASMONISCHER EFFEKTE AN METALLNANOSTRUKTUREN	28
3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	31
3.1 AZOBENZENHALTIGE POLYMERE	31
3.1.1 Synthese niedermolekularer Azobenzen-Derivate	31
3.1.2 Anbindung an Polymermatrix	35
3.1.3 Photochemische matrixabhängige Untersuchung der Isomerisationskinetik	40
3.1.4 Bestrahlung in dünnen Schichten mit gepulstem Femtosekunden-Laser	51
3.2 ARYLAZOSULFONATHALTIGE POLYMERE	56
3.2.1 Kontrolliert-radikalische Polymerisation von Arylazosulfonat-Monomeren	57
3.2.1.1 Synthese der arylazosulfonathaltigen Monomere	58
3.2.1.2 RAFT-Polymerisation von (AS-Mon2)	63
3.2.2 Polymeranaloge Einführung von Arylazosulfonateinheiten	69
3.2.3 Präparation und Bestrahlung dünner Schichten	74
3.3 PHOTOLABIL GESCHÜTZTE AMINOPOLYMERE	78
3.3.1 Synthese von statistischen Nvoc-geschützten Aminocopolymeren	79
3.3.1.1 Anbindung des Nvoc-geschützten Amins über Esterbindung	79
3.3.1.2 Anbindung des Nvoc-geschützten Amins über Reaktion mit Nvoc-Cl	84
3.3.2 Nvoc-haltige Diblockcopolymere	90
3.3.2.1 Synthese von P(MMA-co-GMA)-b-P(MMA-co-NvocCMS)	93
3.3.2.2 Synthese von P(MMA-co-MAA)-b-P(MMA-co-NvocAEMA)	98

3.3.3	Präparation dünner Schichten der (Block-)Copolymere.....	103
3.3.4	Bestrahlung mit gepulstem Femtosekunden-Laser.....	107
4	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	110
5	EXPERIMENTALTEIL.....	117
5.1	ANALYTISCHE METHODEN.....	117
5.2	AUFBAU FÜR DIE FS-LASER-BESTRAHLUNG.....	119
5.3	VERWENDETE CHEMIKALIEN.....	120
5.4	SYNTHESEN.....	122
5.4.1	Azobenzen-Derivate.....	122
5.4.1.1	Niedermolekulare Verbindungen.....	122
5.4.1.2	Polymerisationen und polymeranaloge Reaktionen.....	128
5.4.2	Arylazosulfonate.....	132
5.4.2.1	Niedermolekulare Verbindungen.....	132
5.4.2.2	Freie radikalische Polymerisation.....	137
5.4.2.3	RAFT-Polymerisationen.....	138
5.4.2.4	Polymeranaloge Reaktion.....	140
5.4.3	Nvoc-geschützte (Block-)Copolymere.....	141
5.4.3.1	Niedermolekulare Verbindungen.....	141
5.4.3.2	Polymerisationen.....	143
5.4.3.3	Polymeranaloge Reaktionen.....	146
5.5	WAFERREINIGUNG UND PRÄPARATION DÜNNER SCHICHTEN.....	151
	LITERATURVERZEICHNIS.....	153
	DANKSAGUNG.....	165
	VERSICHERUNG.....	168

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1: Exponentieller Anstieg der Anzahl Transistoren pro Die (Mikrochipeinheit) von kommerziell erhältlichen Intel®-Prozessoren über die letzten Jahrzehnte. Der Verlauf entspricht dem von Moore vorhergesagten. Ebenfalls abgebildet sind die mit der jeweils aktuellen Fertigungstechnik erreichbaren minimal möglichen Strukturgrößen.	2
Abbildung 2: Azobenzenmolekül.....	7
Abbildung 3: Übersicht über arylazosulfonatfunktionelle Monomere: a) 3-Vinyl-phenylazosulfonat, b) Natrium-(4-methacryloylaminophenyl)diazosulfonat.	15
Abbildung 4: Übersicht über gängige photolabile Schutzgruppen.....	17
Abbildung 5: Typische Aminoschutzgruppen in der organischen Synthese.	18
Abbildung 6: Oben: Schematische Darstellung verschiedener Geometrien von Metallnanostrukturen und der typischen Lokalisierung der Feldüberhöhungen an diesen. Unten: SEM-Aufnahmen dieser Geometrien aus Gold bzw. Gold und Bariumtitanat. ^[139]	25
Abbildung 7: Masseverlust und differentieller Masseverlust der Azobenzen-derivate (ABD1)-(ABD3) und (ABD5) in Abhängigkeit von der Temperatur.	34
Abbildung 8: DSC-Kurven des ersten Aufheizens von (ABD1-3) und (ABD5).....	35
Abbildung 9: DSC-Abkühlkurven von (ABD1-3) und (ABD5) nach dem 1. Heizzyklus.	35
Abbildung 10: ¹ H-NMR-Spektren in CDCl ₃ von P(MMA _{0,80} -co-CMS _{0,20}) und (ABP1) bis (ABP3) und (ABP5) im Vergleich.....	38
Abbildung 11: Die GPC-Kurven von P(MMA _{0,8} -co-CMS _{0,2}) und den azobenzenhaltigen Polymeren (ABP1) bis (ABP3). Links: RI-Detektor-Signale; rechts: MALS-Detektor-Signale.	39
Abbildung 12: DSC-Kurven der azobenzenhaltigen Polymere (ABP1) bis (ABP3) und (ABP5) und der dazugehörigen Precursorpolymere.....	40
Abbildung 13: Natürlich logarithmische Auftragung der Absorbanz über der Zeit während der photochemischen <i>trans-cis</i> -Isomerisierung (links) und der thermischen <i>cis-trans</i> -Isomerisierung (rechts) von (ABD1) in THF-Lösung.....	42
Abbildung 14: UV-Vis-Spektren von Azobenzen (5·10 ⁻⁵ M in THF) im thermischen Gleichgewicht sowie im photostationären Zustand nach Bestrahlung bei 320 nm.....	46
Abbildung 15: UV-Vis-Spektren von (ABD1) (5·10 ⁻⁵ M in THF) im thermischen Gleichgewicht sowie im photostationären Zustand nach Bestrahlung bei 405 nm.....	47
Abbildung 16: UV-Vis-Spektren von (ABD6) (2·10 ⁻⁵ M in THF) im thermischen Gleichgewicht sowie im photostationären Zustand nach Bestrahlung bei 405 nm... ..	48
Abbildung 17: UV-Vis-Absorptionsspektren von (ABD3) in 5·10 ⁻⁵ M THF-Lösung und in PMMA-Schicht, sowie (ABP3) in 3·10 ⁻⁵ M THF-Lösung (bzgl.	

Chromophorkonzentration) und als dünne Schicht. Tabelle: Zahlenwerte der Absorptionsmaxima.....	51
Abbildung 18: Links: Absorptionsspektren von (ABP3) im thermischen Gleichgewicht (<i>trans</i> -(ABP3)) und im photostationären Zustand (<i>cis</i> -(ABP3)). Rechts: Zeitverlauf der photochemischen <i>trans-cis</i> - und der thermischen <i>cis-trans</i> -Isomerisierung.....	52
Abbildung 19: Transmissionsscans der dünnen (ABP3)-Schichten auf LiNbO ₃ (links) und Glas (rechts) nach Bestrahlung in Linien mit den links angegebenen Leistungen.	54
Abbildung 20: AFM-Scan der mit fs-gepulstem Laserlicht bestrahlten (ABP3)-Schicht (links). Mitte und rechts: Höhenscans über die bestrahlten Bereiche bei verschiedenen Leistungen.	55
Abbildung 21: Links: Absorptionsspektren von (AS1) in Methanol ($c=5\cdot 10^{-5}$ M) bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 405 nm. Rechts: Verlauf der Absorbanz bei 389 nm während der Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen 313 nm bzw. 405 nm.	61
Abbildung 22: Links: Absorptionsspektren von (AS2) in Methanol ($c=5\cdot 10^{-5}$ M) bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 365 nm. Rechts: Verlauf der Absorbanz bei 359 nm während der Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen 313 nm bzw. 365 nm.	61
Abbildung 23: TGA-Kurven der Zersetzung von (AS1) und (AS2).....	62
Abbildung 24: GPC-Kurven (in DMAc+3 g/L LiCl) der RAFT-Copolymerisationen von MMA und (AS-Mon2) in DMF (oben) und Dioxan/H ₂ O (unten). Jeweils links: Signale des RI-Detektors; rechts: MALS-Detektor.	63
Abbildung 25: ¹ H-NMR-Spektrum des Copolymers P(MMA- <i>co</i> -(AS-Mon2)) in DMSO- <i>d</i> ₆ . *1 Wasser, *2 DMSO- <i>d</i> ₅	65
Abbildung 26: GPC-Kurven (in DMAc+3 g/L LiCl) von P(MMA- <i>co</i> -(AS-Mon2)) (Tab. 9, e)) und dem Resultat einer Blockcopolymerisation mit Styrol.	67
Abbildung 27: UV-Vis-Absorptionsspektren bei der Bestrahlung bei 405 nm von P(MMA- <i>co</i> -(AS-Mon2)) auf Quarzglas (links) und die Abnahme der Absorption bei 389 nm über der Zeit (rechts).	68
Abbildung 28: ¹ H-NMR-Spektrum des Copolymers P(MMA- <i>co</i> -HEMA-(AS2)) in DMSO- <i>d</i> ₆ . *1 Wasser, *2 DMSO- <i>d</i> ₅	72
Abbildung 29: GPC-Kurven von P(MMA- <i>co</i> -HEMA) und P(MMA- <i>co</i> -HEMA-(AS2)) in DMAc und 3 g/L LiCl.	73
Abbildung 30: UV-Vis-Absorptionsspektren bei der Bestrahlung mit 365 nm von P(MMA- <i>co</i> -HEMA-(AS2)) auf Quarzglas (links) und die Abnahme der Absorption bei 365 nm über der Zeit (rechts).	74
Abbildung 31: AFM-Scans einer durch ein TEM-Grid mit einer Hg-Dampflampe bestrahlten dünnen Schicht P(MMMA- <i>co</i> -HEMA-(AS2)) auf einem Siliziumwafer. Links: Höhenbild. Rechts: Phasenkontrast.	75

Abbildung 32: AFM-Scans (Topographie und Phase) von P(MMA- <i>co</i> -HEMA-(AS2)) auf Glas und LiNbO ₃ nach Bestrahlung mit fs-gepulstem Laser (790 nm) mit unterschiedlichen Leistungen.	76
Abbildung 33: Mechanismus Photolyse der Nvoc-Schutzgruppe eines Amins.	78
Abbildung 34: Ausschnitte der ¹ H-NMR-Spektren in CDCl ₃ von P(MMA- <i>co</i> -CMS) (oben) und P(MMA- <i>co</i> -NvocCMS) (unten). * ¹ CHCl ₃ , * ² THF.....	80
Abbildung 35: GPC-Kurven von P(MMA- <i>co</i> -CMS) und P(MMA- <i>co</i> -NvocCMS) in THF.	81
Abbildung 36: TGA-Kurven (links) und DSC-Kurven (rechts) von P(MMA- <i>co</i> -NvocCMS) und dem Precursorpolymer P(MMA- <i>co</i> -CMA) mit Glasktemperaturen.	82
Abbildung 37: UV-Vis-Absorptionsspektren von (Nvoc-COOH) in 5·10 ⁻⁵ M MeOH-Lösung (links), in 5·10 ⁻⁵ M THF-Lösung (Mitte) und der Verlauf der Absorbanzen in THF bei λ _{max} und bei 400 nm während der Bestrahlung mit 344 nm.....	83
Abbildung 38: Links: UV-Vis-Absorptionsspektren von (PMMA- <i>co</i> -NvocCMS) in 5·10 ⁻⁵ M THF-Lösung (oben, Konzentration bezogen auf Chromophor) und in dünner Schicht auf Quarzträger während der Bestrahlung mit 344 nm. Rechts: Verlauf der Absorbanz bei λ _{max} bzw. bei 400 nm.....	84
Abbildung 39: Ausschnitte aus den ¹ H-NMR-Spektren in DMSO-d ₆ der geschützten und ungeschützten methacrylischen Aminopolymere.	85
Abbildung 40: GPC-Elutionskurven der geschützten und ungeschützten Aminopolymere in DMAc+3g/L LiCl.....	87
Abbildung 41: DSC-Kurven (2. Heizen) der geschützten und ungeschützten Aminopolymere mit Glasktemperaturen (links), sowie TGA—Kurve des Nvoc-geschützten Aminopolymers mit Hauptabbautemperaturen T _{max}	88
Abbildung 42: UV-Vis-Absorptionsspektren von P(MMA- <i>co</i> -NvocAEMA) in 3,9·10 ⁻⁴ M THF-Lösung (bezogen auf das Chromophor, Bestrahlung mit 344 nm, oben) und als feste Schicht auf Quarzglas (Bestrahlung mit 365 nm, unten). Jeweils rechts: Verlauf der Absorbanz bei λ _{max} bzw. bei 400 nm.	89
Abbildung 43: Transmissionsscan einer Schicht P(MMA- <i>co</i> -NvocAEMA) auf LiNbO ₃ nach Bestrahlung mit gepulstem fs-Laser (800 nm) bei verschiedenen Leistungen.....	90
Abbildung 44: Zielstruktur für ein Blockcopolymer mit einem glycidylhaltigen Ankerblock und einem Block mit Nvoc-geschütztem Amin.	92
Abbildung 45: Zielstruktur für ein Blockcopolymer mit einem carbonsäure- haltigen Ankerblock und einem Block mit Nvoc-geschütztem Amin.....	93
Abbildung 46: Synthese des Blockcopolymers mittels RAFT-Copolymerisation von MMA und GMA, Einführung eines zweiten Blockes aus MMA und CMS und anschließende Veresterung mit dem Derivat (Nvoc-COOH).	93
Abbildung 47: Kinetische Plots der Polymerisation von MMA & GMA (Verhältnis 1/1) in Masse bei 60 °C. Einträge (1) und (3) bis (5) aus Tabelle 16. [Monomer]/[CTA]/[AIBN] = 67/1/0,1.....	95

Abbildung 48: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren in CDCl_3 (oben und Mitte) bzw. in DMSO-d_6 des Nvoc-Aminohaltigen Blockcopolymers $\text{P(MMA-co-GMA)-b-P(MMA-co-NvocCMS)}$ und der dazugehörigen Precursorpolymere.....	95
Abbildung 49: GPC-Kurven (Eluent: DMAc & 3 g/L LiCl) des Nvoc-aminohaltigen Blockcopolymers $\text{P(MMA-co-GMA)-b-P(MMA-co-NvocCMS)}$ und der dazugehörigen Precursorpolymere.....	97
Abbildung 50: ^1H -NMR-Spektren in DMSO-d_6 des Zielpolymers $\text{P(MMA-co-MAA)-b-P(MMA-co-NvocAEMA)}$ und der dazugehörigen Precursorpolymere.....	100
Abbildung 51: Elutionskurven des Zielpolymers $\text{P(MMA-co-MAA)-b-P(MMA-co-NvocAEMA)}$ und der dazugehörigen Precursorpolymere in DMAc&3 g/L LiCl.....	101
Abbildung 52: ^1H -NMR-Spektrum des Blockcopolymers $\text{P(MMA-co-MAA)-b-P(MMA-co-NvocAEMA)}$ in DMSO-d_6	102
Abbildung 53: Fluoreszenzscans von gegräfteten $\text{P(MMA-co-MAA)-b-P(MMA-co-NvocAEMA)}$ -Schichten auf aminosilanisierter Oberfläche nach Reaktion mit FITC (Lösung in Methanol): 1. nicht nachbehandelte Polymerschicht; 2. mit AcCl nachbehandelte Schicht; 3. mit AcCl nachbehandelte und mit Hg-Dampfampe bestrahlte Schicht.....	106
Abbildung 54: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von triangulären Goldnanostrukturen, sogenannten Fischer-Pattern. ^[21]	107
Abbildung 55: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen (Vergrößerung 100x) der Ergebnisse der Bestrahlung einer ~20 nm dicken Schicht von $\text{P(MMA-co-NvocAEMA)}$ auf Glas (links) und auf Fischer-Pattern (rechts) mit verschiedenen Leistungen eines fs-gepulsten Lasers ($\lambda = 800 \text{ nm}$).....	108
Schema 1: Funktionsprinzip eines DNA-Chips. Auf einer Oberfläche fixierte fluoreszenzmarkierte DNA-Stränge verschiedener Basenpaarungen reagieren selektiv mit zu untersuchenden Genen. Hierbei findet bei Anbindung eine Veränderung des detektierbaren Fluoreszenzsignals statt.	3
Schema 2: Vereinfachte Darstellung der Herstellung eines DNA-Chips nach dem photolithographiebasierten <i>in-situ</i> -Prozess zur Anbringung verschiedener Oligonukleotidsequenzen.....	4
Schema 3: Sub-100 nm-Strukturierung dünner Polymerschichten mithilfe von nicht-linear-optischen Effekten an Goldnanopartikeln.....	5
Schema 4: Diazotierung eines aromatischen Amins mit anschließender Azokupplung an einen aktivierten Aromaten zur Bildung eines Azobenzenderivats (ABD).	7
Schema 5: Mögliche Übergangszustände der thermischen <i>cis-trans</i> -Isomerisierung von Azobenzen.	8
Schema 6: Diazotierung eines aromatischen Amins und anschließende Kupplung mit Natriumsulfit zur Bildung eines Arylazosulfonats.	12

Schema 7: Zerfallsmechanismen der Arylazosulfonatgruppe in protischen und aprotischen Medien über einen ionischen (oben) bzw. einen radikalischen Mechanismus.....	12
Schema 8: Verfahren zur Herstellung einer Offset-Druckplatte.	14
Schema 9: Photolyse-Mechanismus der Zersetzung der Nvoc-Schutzgruppe eines Amins.	19
Schema 10: Darstellung des von Lim et al. synthetisierten Copolymers zur sequentiellen Anbindung von Proteinen an Oberflächen. ^[119]	20
Schema 11: Frequenzverdopplung von in ein Medium eingestrahlt Photonen. n_1 , n_2 = Frequenz des Lichtes; E_1 , E_2 = Energie des Lichtes; h = Planck'sches Wirkungsquantum.....	22
Schema 12: Schematische Darstellung der Emissionsspektren im Falle von Frequenzverdopplung (SHG) bzw. Zweiphotonenphotolumineszenz (2PPL) nach Einstrahlung von Licht der Wellenlänge ν'	23
Schema 13: Schematische Darstellung der Oberflächenplasmonenresonanz, d.h. der lichtinduzierten kollektiven Schwingung von Elektronen an einer Metall-Dielektrikums-Grenzfläche.....	24
Schema 14: Schematische Darstellung eines photolithographischen Prozesses zur Strukturierung einer Siliziumoberfläche mittels eines positiven Photoresists.....	26
Schema 15: Schematische Darstellung der lokalen Feldüberhöhungen an Metallnanopartikeln bzw. Nanolöchern in Metallschichten. An den hellbraun markierten Stellen können lokal plasmonengestützt chemische Reaktion im Photoresist ausgelöst werden.....	29
Schema 16: Überblick über die synthetisierten Azobenzenderivate.	32
Schema 17: Reaktionsschema für die Azokupplung zwischen Anilin und Phenol mit anschließender Veretherung der phenolischen Hydroxygruppe.	32
Schema 18: Reaktionsschema zur Reaktion eines aminosubstituierten Azobenzenderivats mit einem Säurechlorid.....	32
Schema 19: RAFT-Polymerisation von MMA und CMS.....	36
Schema 20: Kovalente Anbindung der Azobenzenderivate an die Polymermatrix durch Veretherung.....	37
Schema 21: Bestimmung von $t_{90\%}$ aus dem zeitlichen Verlauf der Absorbanz bei λ_{\max}	44
Schema 22: Schema zur Bestrahlung und Transmissionsmessung an dünnen Schichten von photoreaktiven Polymeren.	53
Schema 23: Mögliche Methoden zur Synthese eines definierten arylazosulfonathaltigen Copolymers: 1. CRP von MMA und einem arylazosulfonathaltigen Monomer; 2. CRP von MMA und einem funktionellen Monomer mit anschließender polymeranaloger Reaktion.	57
Schema 24: Synthese der aminofunktionellen Arylazosulfonate.	58
Schema 25: Reaktion von (AS-NH ₂) mit IEMA.....	59

Schema 26: Synthese der Arylazosulfonatmonomere (AS-Mon1) mit R=OCH ₃ und (AS-Mon2) mit R=CH ₃ über Diazotierung eines aromatischen Amins, Entschützung der zweiten Aminogruppe und Umsetzung dieser mit Methacryloylchlorid.	60
Schema 27: Polymeranaloge Reaktion zur Einführung von Arylazosulfonateinheiten.....	70
Schema 28: Polymeranaloge Reaktion zur Einführung von Arylazosulfonateinheiten.....	71
Schema 29: Schema zur Bestrahlung und darauf folgenden AFM-Messung eines arylazosulfonathaltigen Copolymers.	76
Schema 30: Bestrahlung einer dünnen Polymerschicht mit photolabil geschütztem Aminopolymer, Fluoreszenzmarkierung der photochemisch freigesetzten Aminogruppen und Detektion über Fluoreszenzmikroskopie.	78
Schema 31: Variante 1 zur Einbringung von Nvoc-geschützten Aminen in ein Copolymer.	80
Schema 32: Variante 2 zur Einbringung von Nvoc-geschützten Aminen in ein Copolymer.	85
Schema 33: Blockcopolymer mit Ankergruppe und Nvoc-geschütztem Amin und dessen Struktur nach Aufgraften auf eine Oberfläche.....	91
Schema 34: Synthesestrategie für das Blockcopolymer P(MMA- <i>co</i> -MAA)- <i>b</i> -P(MMA- <i>co</i> -NvocAEMA) mittels RAFT-Copolymerisation von MMA und MAA, Einführung eines zweiten Blockes aus MMA und ^t BocAEMA, anschließender Hydrolyse der ^t Boc-Schutzgruppe und Reaktion mit Nvoc-Cl.....	98
Schema 35: Verankerung dünner Schichten des Blockcopolymers P(MMA- <i>co</i> -GMA)- <i>b</i> -P(MMA- <i>co</i> -NvocCMS) auf einer aminosilanisierten Oberfläche über nukleophilen Ringöffnung der Glycidylgruppen durch die Aminogruppen.	104
Schema 36: Verankerung dünner Schichten des Blockcopolymers P(MMA- <i>co</i> -MAA)- <i>b</i> -P(MMA- <i>co</i> -NvocAEMA) auf aminosilanisierter Oberfläche durch Überführung der Säure in einen Aktivester.....	104
Schema 37: Sub-100 nm-Strukturierung dünner Polymerschichten mithilfe von nicht-linear-optischen Effekten an Goldnanopartikeln.	110
Schema 38: Synthese azobenzehaltiger Copolymere über polymeranaloge Substitutionsreaktion.	111
Schema 39: Synthese eines Arylazosulfonat-Polymers über polymeranaloge Substitutionsreaktion.	112
Schema 40: Strategien zur Synthese Nvoc-geschützter Aminocopolymere und -blockcopolymere.	113
Schema 41: Funktionalisierung eines aminosilanisierten Siliziumwafers mit Blockcopolymeren mit verschiedenen Ankergruppen. Links: Über Ringöffnung von Glycidylgruppen. Rechts: Durch Amidierung über den aktivierten Ester einer Carbonsäure.	114
Schema 42: Schema zur photochemischen Strukturierung von Polymersommembranen mittels SHG und Feldüberhöhungen an Goldnanopartikeln aus dem Projektantrag	

„Metallnanopartikel als nichtlinear optische Antennen in photoaktiven Polymermatrizen: MNPs in Polymersomen und biomedizinische Anwendungsmöglichkeiten“ (DFG SPP 1327).....	115
--	-----

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1: Übersicht über Absorptionsmaxima λ_{max} , Absorptionen bei λ_{max} und 400 nm und Extinktionskoeffizienten der synthetisierten Azobenzenderivate in THF-Lösung. Die Schichtdicke d der Küvette betrug bei allen Messungen bei 1 cm.	33
Tabelle 2: Übersicht über Schmelzpunkte T_m (aus DSC) und maximale Abbaustufen T_b (aus TGA) der Azobenzenderivate.	35
Tabelle 3: Ergebnisse der RAFT-Polymerisation von MMA und CMS bei 80 °C in Anisol. $[\text{Mon}]/[\text{CTA}]/[\text{AIBN}] = 195/1/0,1$. Die molaren Massen wurden per GPC mit MALS-Detektor und ohne linearem Fit erhalten.....	36
Tabelle 4: Ergebnisse der GPC-Messungen (MALS-Detektor und linearer Fit) der azobenzehaltigen Polymere (ABP) und Vergleich mit theoretischen Werten.	38
Tabelle 5: Glasstemperaturen und Δc_p -Werte für die azobenzehaltigen Polymere und die dazugehörigen Ausgangspolymere.	39
Tabelle 6: Zusammenfassung der kinetischen Untersuchung der thermischen <i>cis-trans</i> -Isomerisierung aller Azobenzenderivate in THF, PMMA und polymergebunden.	44
Tabelle 7: Raman-Schwingungen der N=N-Doppelbindung und der C-N-Einfachbindung für verschiedene Azobenzenderivate.	49
Tabelle 8: Übersicht über die Reaktionsbedingungen bei der Reaktion von (AS-NH ₂ 1) mit 1,25 eq IEMA in 6 mmol/ml DMF.....	59
Tabelle 9: Maximale Absorptionswellenlängen und Extinktionskoeffizienten bei verschiedenen Wellenlängen von (AS1) und (AS2) in Methanol ($c=5 \cdot 10^{-5}$ M).....	60
Tabelle 10: Übersicht der Ergebnisse der Copolymerisation von (AS-Mon2) mit MMA (Verhältnis 1/3) bei 70 °C. $[\text{Mon}]/[\text{CTA}]/[\text{AIBN}]=40/1/0,5$. 1,75 ml/mmol Lösungsmittel, $M_{n,\text{th},100\%}=6.000$ g/mol.....	64
Tabelle 11: Ergebnisse der RAFT-Polymerisation von TMS-HEMA mit MMA bei 70 °C über 12 h in 0,25 ml/mmol Anisol. $[\text{Mon}]/[\text{CTA}]/[\text{AIBN}] = 135-150/1/0,1$. Das Monomerverhältnis entsprach laut ¹ H-NMR dem jeweils in die Kette eingebauten Anteil.....	70
Tabelle 12: GPC-Ergebnisse (in THF) der RAFT-Polymerisation von MMA und CMS und der darauf folgenden polymeranalogen Umsetzung. Berechnung von M_n und \bar{D} mit LS und ohne linearen Fit.....	81
Tabelle 13: Extinktionskoeffizienten von (Nvoc-COOH) und P(MMA- <i>co</i> - NvocCMS) in verschiedenen Lösungsmitteln bei $\lambda_{\text{max}} = 344$ nm und bei 400 nm.....	83

Tabelle 14: GPC-Ergebnisse der RAFT-Polymerisation von MMA und ^t BocAEMA in Dioxan (70 °C, 24 h, [Mon]/[CTA]/[AIBN] = 145/1/0,13) und der folgenden polymeranalogen Umsetzungen.	86
Tabelle 15: Extinktionskoeffizienten von P(MMA- <i>co</i> -NvocAEMA) in THF bei λ_{\max} und 400 nm.	88
Tabelle 16: GPC-Ergebnisse (in THF) der RAFT-Polymerisation von MMA GMA (1/1) in Masse bei 60 °C; [Mon]/[CTA]/[AIBN]=70/1/0,11. Berechnung von M_n und \bar{D} mit LS und ohne linearen Fit.	94
Tabelle 17: GPC-Ergebnisse (in THF) der RAFT-Polymerisation von MMA und CMS (2/1) in Anisol mit P(MMA- <i>co</i> -GMA) (Tabelle 16) als Makro-CTA. Berechnung von M_n und \bar{D} mit LS und ohne linearen Fit.	96
Tabelle 18: GPC-Ergebnisse (in DMAc & 3 g/L LiCl) des Zielpolymers P(MMA- <i>co</i> -GMA)- <i>b</i> -P(MMA- <i>co</i> -NvocCMS) und der dazugehörigen Precursorpolymere. Berechnung von M_n und \bar{D} mit LS und ohne linearen Fit.	97
Tabelle 19: GPC-Ergebnisse (DMAc & 3g/L LiCl) der RAFT-Polymerisation von MMA und MAA (Verhältnis 2/1) in MeOH/EtOAc (1/3), [Mon]/[CTA]/[AIBN]=62/1/0,1. Berechnung von M_n und \bar{D} mit LS und ohne linearen Fit.	99
Tabelle 20 GPC-Ergebnisse (in DMAc & g/L LiCl) des Zielpolymers P(MMA- <i>co</i> -MAA)- <i>b</i> -P(MMA- <i>co</i> -NvocAEMA) und der dazugehörigen Precursorpolymere. Berechnung von M_n und \bar{D} mit LS und ohne linearen Fit.:	101
Tabelle 21: Übersicht über die synthetisierten Nvoc-haltigen Blockcopolymere.	102
Tabelle 22: Zusammenhang zw. Konzentration (in wt.-%) einer MEK-Lösung von P(MMA- <i>co</i> -Nvoc-AEMA), Drehgeschwindigkeit und der aufgeschleuderten Schichtdicke (ellipsometrisch bestimmt).	103
Tabelle 23: Ergebnisse der Anbindung von P(MMA- <i>co</i> -MAA) bei 50 °C an einen aminosilani- sierten Wafer mit verschiedenen Reagenzien zur Überführung in einen Aktivester.	105
Tabelle 24: Ergebnisse der Anbindung von P(MMA- <i>co</i> -MAA)- <i>b</i> -P(MMA- <i>co</i> -NvocAEMA bei 50 °C an aminosilanisierten Wafer durch Überführung der Säuregruppen in DCC-Aktivester.	106

ABKÜRZUNGS- UND SYMBOLVERZEICHNIS

AB	Azobenzen
ABD	Azobenzenderivat
AcCl	Acetylchlorid
AEMA	Aminoethylmethacrylat
APDMS	Aminopropyldimethylmonoethoxysilan
AuNP	Goldnanopartikel
^t Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl (NH ₂ -Schutzgruppe)
^t BocAEMA	Aminoethylmethacrylat mit ^t Boc-geschützter Aminofunktion
CTA1	2-Cyano-2-propylbenzodithioat
CTA2	4-Cyano-4-(phenylcarbonothioylthio)pentansäure
CMS	4-Chloromethylstyrol
CTA	Chain Transfer Agent (Kettentransferreagenz für die RAFT-Polymerisation)
CW	„Continuous Wave“ = un gepulster Laser
Đ	Dispersität, M _w /M _n
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DP	Polymerisationsgrad (Degree of Polymerization)
DSC	Dynamischen Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry)
Et ₃ N	Triethylamin
EtOAc	Ethylacetat
FITC	Fluoresceinisothiocyanat
GMA	Glycidylmethacrylat
GPC	Gelpermeationschromatographie
HEMA	Hydroxyethylmethacrylat
IAPP	Institut für Angewandte Photophysik (TU Dresden)
IEMA	Isocyanatoethylmethacrylat
LNO	Lithiumniobat
LS	Lichtstreuungssignal (MALS-Detektor)
λ	Wellenlänge
λ _{max}	Wellenlänge des Absorptionsmaximums
M _n	Zahlenmittlere Molmasse
M _w	Gewichtsmittlere Molmasse

MACI	Methacryloylchlorid
MAA	Methacrylsäure
MALS	Mehrwinkel-Lichtstreuendetektor (Multi-Angle Light Scattering)
MakroCTA	Polymerkette mit CTA als Endgruppe
MMA	Methylmethacrylat
Mon	Monomer
Nvoc	Nitroveratryloxycarbonyl
Nvoc-Cl	6-Nitroveratryloxycarbonylchlorid
RAFT	Radical Addition-Fragmentation Chain Transfer
RI	Brechungsindex (Refractive Index)
RT	Raumtemperatur
^t Bu	Tert-Butyl
THF	Tetrahydrofuran
TFA	Trifluoressigsäure
T _b	Siedetemperatur
T _g	Glastemperatur
T _m	Schmelztemperatur
T _{max}	Temperatur einer Abbaustufe in TGA mit maximaler Abbaurate
TGA	Thermogravimetrische Analyse
Ti:Sa	Titan-Saphir
TMS-HEMA	Hydroxyethylmethacrylat mit Trimethylsilyl-geschützter OH-Funktionalität
UV-Vis	Ultraviolett-Visible
wt%	Masseprozent

1 EINLEITUNG UND ZIELSTELLUNG

Drei große Entwicklungssprünge haben die moderne Gesellschaft außerordentlich geprägt. In der Mitte des 18. Jahrhunderts begann mit der Erfindung der Dampfmaschine und der großtechnischen Nutzung von Eisen und Koks zur Stahlproduktion die erste industrielle Revolution. Jene führte letztlich dazu, dass bis dahin von Hand produzierte Güter durch Maschinen hergestellt werden konnten. Um 1900 führten dann die weiträumige Einführung der Elektrizität und die Möglichkeit der Massenproduktion von Gütern (z.B. Fließbandproduktion von Henry Ford) zur sogenannten zweiten industriellen Revolution. Als Kern der dritten und uns derzeit am meisten beeinflussenden technischen Revolution wird die sogenannte mikroelektronische oder auch digitale Revolution angesehen. Diese begann Mitte des zwanzigsten Jahrhunderts mit der Entwicklung des Mikrochips und dauert durch die Arbeit an dessen stetiger Leistungssteigerung noch immer an. Ermöglicht wurde sie durch die stetige Miniaturisierung von Transistoren, welche es erlaubte, immer mehr dieser Bauteile in einen Mikrochip zu integrieren. Damit ging eine stetige Steigerung der Leistungsfähigkeit dieser Bauteile einher. Fanden anfangs nur einige hundert bis tausend Transistoren Platz auf einem Chip, sind das heutzutage bis zu fünf Milliarden auf einem gebrauchsfähigen Prozessor. Diese Leistungssteigerung wird über das Moore'sche Gesetz aus einem Fachartikel von 1965 vorhergesagt, welches besagt, dass die Anzahl der Transistoren in integrierten Schaltkreisen und damit deren Leistungsfähigkeit sich etwa alle ein bis zwei Jahre verdoppelt.^[1] Dieses Gesetz hat sich als äußerst exakte Richtlinie erwiesen und wird deswegen in der Halbleiterindustrie als Hilfsmittel zur Zielsetzung in der Forschung und Entwicklung genutzt.^[2] Die Miniaturisierung in diesem Teil der Wirtschaft ist von technischer Seite einhergegangen mit der Entwicklung immer neuer und leistungsfähigerer Methoden zur photolithographischen Strukturierung der Siliziumoberflächen (siehe Kapitel 2.4), mit der heutzutage die Herstellung von Strukturen mit einer Auflösung von bis zu 22 nm möglich ist (siehe Abbildung 1).^[3]

Die Miniaturisierung von Strukturen geht aber über die Halbleitertechnologie hinaus und erschließt sich Stück für Stück weitere Bereiche des täglichen Lebens. Der Einsatz von Nanopartikeln, Nanoröhren, Nanoporen und Nanometer-dünnen Schichten führt in Ingenieurwissenschaften, Biologie, Chemie und Medizin zu vielfältigen neuen Anwendungen. In einer Diskussion zur Rolle der Chemie in der Nanotechnologie hat Prof. Schubert die daraus entstehenden neuen Aufgaben der Chemie definiert: Zum einen steht die kontrollierte und systematische chemische Synthese nanoskaliger Objekte

selbst im Fokus, zum anderen ist die gezielte chemische Modifizierung der Oberflächen dieser Objekte durch funktionelle Gruppen eine Herausforderung.^[4]

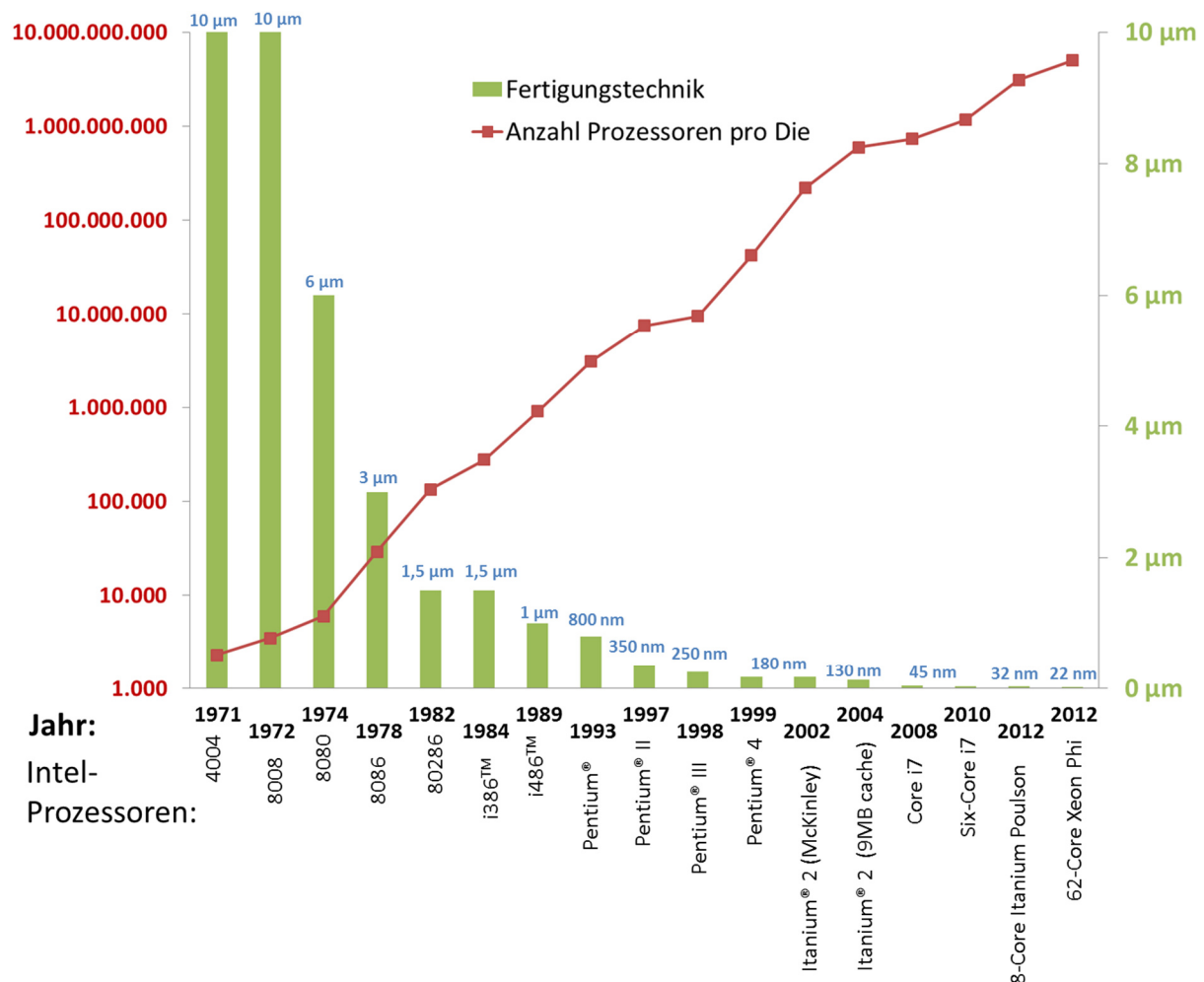
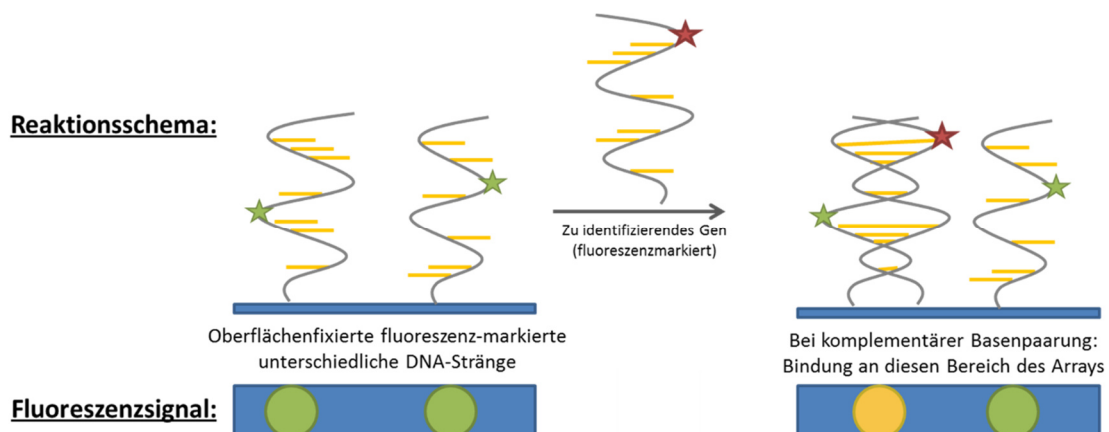


Abbildung 1: Exponentieller Anstieg der Anzahl Transistoren pro Die (Mikrochipeinheit) von kommerziell erhältlichen Intel®-Prozessoren über die letzten Jahrzehnte. Der Verlauf entspricht dem von Moore vorhergesagten. Ebenfalls abgebildet sind die mit der jeweils aktuellen Fertigungstechnik erreichbaren minimal möglichen Strukturgrößen.

Interessante Anwendungsgebiete, in denen hinsichtlich dieser Punkte ausführlich geforscht wird, sind zum Beispiel der Einsatz von Kohlenstoffnanoröhren (Carbon-Nanotubes, CNT) zur Herstellung leitfähiger Polymer-Komposite mit geringsten Füllstoffgehalten^[5] oder als Sensormaterialien.^[6-8] In den Ingenieurwissenschaften werden hierarchisch bis in den Nanometerbereich strukturierte raue Oberflächen dafür genutzt, Wasser und Schmutz von Oberflächen abperlen zu lassen wie von dem Blatt der Lotusblume (Lotuseffekt).^[9-11] Um diesen Effekt technisch nutzbar zu machen, wurden vielfältige Herangehensweisen beschrieben.^[11-12] Mit dieser Technik ist die Herstellung von selbstreinigenden Glasoberflächen aber auch von hydrophoben Textilien denkbar. In der

Medizin bieten Nanopartikel die Möglichkeit, neuartige Diagnostika und Therapeutika zu entwickeln, beispielsweise Kontrastmittel für die bildgebenden Verfahren der Computertomographie oder Magnetresonanztomographie, sowie neue Medikamente mit Nanopartikeln als Wirkstofftransporter oder -depot.^[13-16]

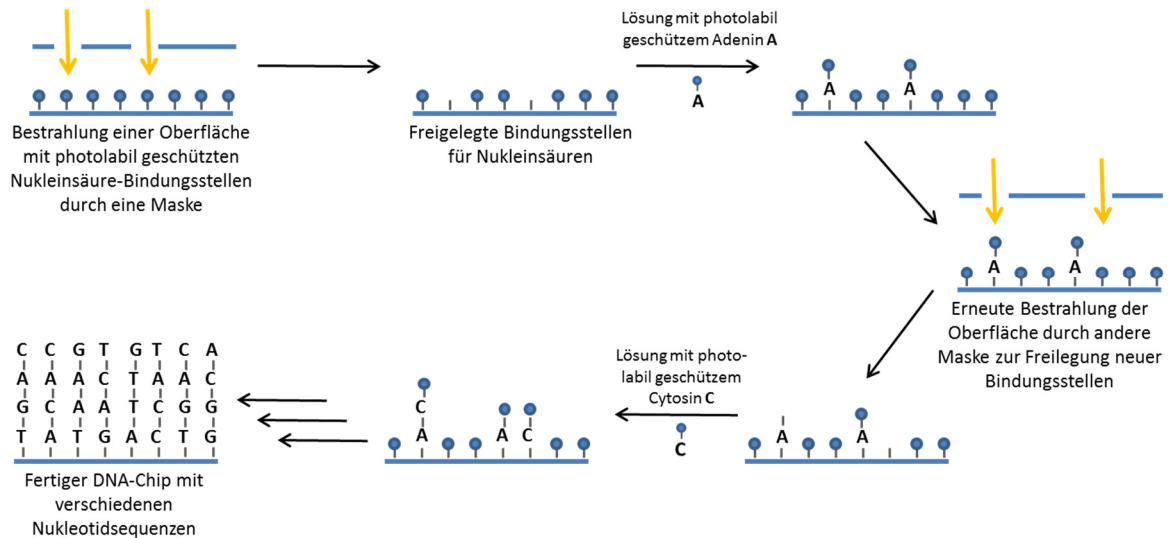
Eine weitere interessante Anwendung aus der Medizin ist die DNA-Chip-Technologie, auch Gen-Chip oder DNA-Microarray genannt. Das Prinzip dieser Technologie ist in Schema 1 dargestellt. Auf einem Substrat aus Glas, Silizium oder Gold ist eine Anordnung von Feldern mit verschiedenen fluoreszenzmarkierten einzelsträngigen DNA-Stücken aufgebracht. Eine zu identifizierende Genprobe wird dann mit einem zweiten Fluorophor markiert und auf dieses Microarray aufgebracht. Bei komplementärer Basenpaarung zwischen einem Gen in der Probe und einem DNA-Strang auf dem Chip kommt es zur Hybridisierung dieser beiden. Das führt zu einer Veränderung in der Fluoreszenz des immobilisierten DNA-Strangs, welche mittels hochauflösender Fluoreszenzmikroskopie ausgelesen werden kann. Dieses System kann sowohl zur DNA-Sequenzierung als auch zur Diagnostik von Krankheiten oder Entwicklung neuer Medikamente eingesetzt werden.^[17-19]



Schema 1: Funktionsprinzip eines DNA-Chips. Auf einer Oberfläche fixierte fluoreszenzmarkierte DNA-Stränge verschiedener Basenpaarungen reagieren selektiv mit zu untersuchenden Genen. Hierbei findet bei Anbindung eine Veränderung des detektierbaren Fluoreszenzsignals statt.

Zur Herstellung der DNA-Chips gibt es verschiedene Methoden: Zum einen können die Anordnungen über das punktweise Auftropfen der DNA-Stränge aufgebracht werden. Als Verfahren sind das sogenannte Contact-Spotting und das Non-Contact-Spotting üblich. Der minimal erreichbare Tropfendurchmesser liegt hierbei etwa zwischen 100 bis 300 µm, womit also maximal 10.000 bis 30.000 Punkte pro Quadratzentimeter aufgebracht werden können. Eine zweite oft verwendete Methode ist die sogenannte *in-*

situ-Synthese, die sich eines maskenbasierten photolithographischen Prozesses bedient.^[20] Schema 2 verdeutlicht die Funktionsweise dieses Prozesses.

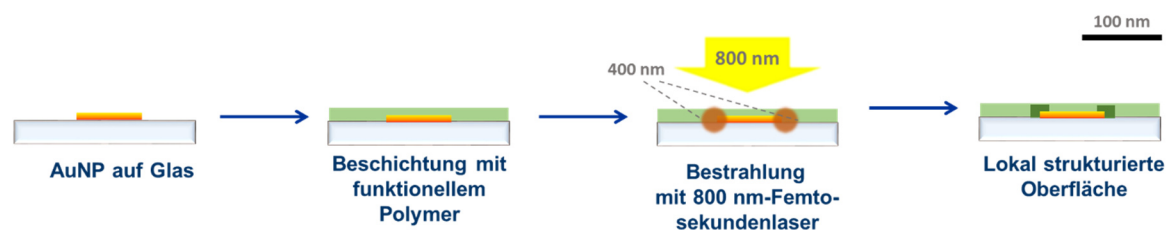


Schema 2: Vereinfachte Darstellung der Herstellung eines DNA-Chips nach dem photolithographiebasierten *in-situ*-Prozess zur Anbringung verschiedener Oligonukleotidsequenzen.

Die maximale Spot-Zahl pro Quadratzentimeter beträgt bei der Herstellung eines DNA-Chips mittels des *in-situ*-Prozesses etwa 250.000, was einem Abstand von 20 µm von Punktmitte zu Punktmitte entspricht. Diese schon enorme Anzahl simultan möglicher Reaktionen verschiedener Gene in nur einem Schritt könnte theoretisch noch weiter heraufgesetzt werden, wenn die Wellenlänge des für die Photolithographie eingesetzten Lichtes weiter reduziert wird. Allerdings würde der Einsatz von höherenergetischem Licht (z.B. ArF-Excimer-Laser mit 193 nm Wellenlänge) dazu führen, dass die organischen Substanzen auf der Oberfläche zerstört würden. Um dieses Problem zu umgehen, könnten neue lithographische Methoden eingesetzt werden, die nicht maskenbasiert sind und mit Licht höherer Wellenlängen arbeiten. Theoretisch sollte es zum Beispiel mittels Techniken wie der plasmonischen Nanolithographie (siehe Kapitel 2.5) möglich sein, die Oberfläche unterhalb der Beugungsbegrenzung des eingesetzten Lichtes zu strukturieren. Dies würde die Generierung von Strukturen kleiner als die sog. *Critical Dimension* (siehe Kapitel 2.4) mit dem Licht einer einfachen Quecksilberdampflampe oder sogar IR-Licht ermöglichen. Dies könnte ggf. neben der gesteigerten Effizienz der Analyse durch eine höhere Spot-Zahl auch einen ökonomischen Vorteil bringen. Jener kommt durch das Entfallen der aufwändigen und teuren Herstellung der vielen nötigen Photomasken pro Chip zustande, die sich für kleinere Versuchsreihen kaum lohnt.

Aus dieser Motivation heraus ergibt sich das Ziel der hier vorliegenden Arbeit: Um grundlegende Untersuchungen zur Strukturierung von photosensitiven Polymerfilmen

unterhalb des Beugungslimits mittels plasmonischer Effekte an Nanopartikeln durchzuführen, sollen verschiedene neue photosensitiver Polymerfilme hergestellt und lithographisch strukturiert werden. Dazu sollen die im Kapitel 2.3 beschriebenen Effekte der lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz (LSPR) und Frequenzverdopplung (*engl.* Second Harmonic Generation, SHG) an Goldnanopartikeln (AuNP) genutzt werden, um Strukturen mit einer Auflösung im unteren Mikrometerbereich bzw. wenn möglich unter 100 nm herzustellen. Hierbei sollen ähnliche Prinzipien wie bei der plasmonischen Nanolithographie (siehe Kapitel 2.5) angewandt und zusätzlich die SHG an Metallnanopartikeln ausgenutzt werden. Im Nahfeld um die Partikel tritt diese stark überhöht auf. Das angestrebte Prinzip ist in Schema 3 dargestellt: Auf eine Anordnung von Goldnanopartikeln (AuNP) auf Glas wird eine photoreaktive funktionelle Schicht aufgebracht. Nun wird mit einem gepulsten Titan:Saphir-Femtosekundenlaser der Zentralwellenlänge 800 nm auf die Oberfläche eingestrahlt. Licht dieser Wellenlänge wird vom eingesetzten Polymer nicht absorbiert, wodurch der Laser selbst keine Reaktion auslösen sollte. Das Laserlicht wird jedoch an der Partikeloberfläche auf 400 nm frequenzverdoppelt. Im Nahfeld der Partikel werden damit durch lokale Feldüberhöhungen nur örtlich begrenzt chemische Reaktionen durch das höherenergetische 400-nm-Licht induziert. Mit dieser Methode sollte es möglich sein, optisch Strukturen zu erzeugen, die kleiner sind, als durch die Beugungslimitierung des eingestrahlichten Laserstrahls möglich.



Schema 3: Sub-100 nm-Strukturierung dünner Polymerschichten mithilfe von nicht-linear-optischen Effekten an Goldnanopartikeln.

Weiterhin soll das Prinzip der plasmonischen Nanolithographie auf neue funktionelle Polymermaterialien erweitert werden. In den meisten oben zitierten Publikationen wurden kommerziell erhältliche Photolacke als Modellsubstanzen für die Reaktion verwendet. In dieser Arbeit soll das Konzept auf folgende Systeme anwendbar gemacht werden:

- Azobenzenehaltige Copolymere sollen als Modellsubstanzen synthetisiert werden, um die reversible Photoisomerisierung der Azobenzeneinheiten zu untersuchen. Diese sollte zu topographischen Veränderungen der Schichtoberfläche führen und daher zum Beispiel mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM), aber auch über Absorptionsmessungen detektierbar sein.

- Dünne Schichten arylazosulfonathaltiger Copolymere sollen als Materialien untersucht werden, da sie bei Bestrahlung neben der Änderung ihrer Löslichkeit durch Vernetzungsreaktionen weitere Eigenschaftsänderungen durchlaufen. Zum einen sinkt bei Bestrahlung ihre Hydrophilie rapide ab, wodurch die Schicht in Wasser weder quillt noch benetzt wird. Weiterhin haben Arylazosulfonate die Eigenschaft Metallsalze zu komplexieren. Auch diese Eigenschaft verliert sich bei Bestrahlung.
- Letztendlich sollen photolabil geschützte Aminopolymere untersucht werden, deren Entschützung definierte Ankerpunkte für Biomoleküle bieten. Auch andere Funktionalitäten könnten über eine Reaktion der freigesetzten Aminogruppe mit Isocyanaten, Succinimiden, etc. anvisiert werden.

Um die oben genannten Ziele zu erreichen, wurde die Arbeit in folgende Teilschritte untergliedert:

1. Synthese der reversibel oder irreversibel reagierenden photoreaktiven Polymere und dazugehörigen Modellverbindungen: Azobenzenderivate, Arylazosulfonate, photolabil geschützte Amine.
2. Vollständige strukturelle und photochemische Charakterisierung der synthetisierten Substanzen mittels diverser chromatographischer, spektroskopischer und thermischer Analysemethoden (NMR- und UV-Vis-Spektroskopie, GPC, DSC, TGA).
3. Verfolgung der Reaktionskinetik der photochemischen Reaktionen der hergestellten Substanzen mittels zeitabhängiger UV-Vis-spektroskopischer Messungen.
4. Präparation homogener dünner photoreaktiver Schichten auf verschiedenen Substraten: Glas, Lithiumniobat, Goldnanopartikel-Arrays (Fischer-Pattern^[21])
5. Bestrahlung mit einem gepulsten Femtosekundenlaser (Titan:Saphir, $\lambda=800$ nm) und Erzeugung von Strukturen ober- und unterhalb der Beugungsbegrenzung.
6. Untersuchung der erhaltenen Strukturen mittels adäquater Messmethoden, z.B. Absorptionsmessungen, AFM, Fluoreszenzmarkierung für anschließende Fluoreszenzmikroskopie (sowohl beugungsbegrenzt als auch nicht beugungsbegrenzt).

2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

2.1 PHOTOREAKTIVE POLYMERE

2.1.1 Azobenzenhaltige Polymere und deren Anwendungen

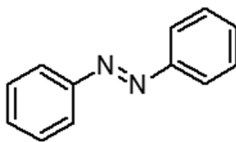
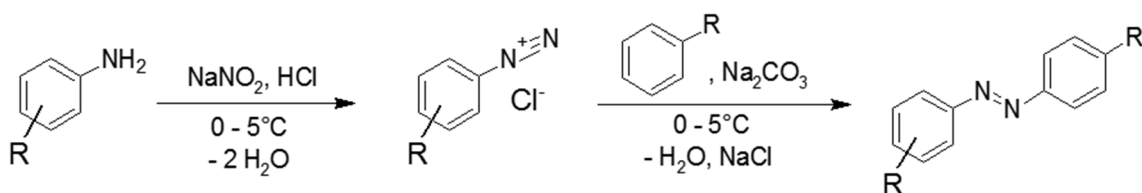


Abbildung 2: Azobenzenmolekül.

Das Azobenzen-Molekül (AB, Abbildung 2) mit seiner von zwei Phenylgruppen eingeschlossenen Diazogruppe ist ein starkes Chromophor und wurde erstmals Mitte des 19. Jahrhunderts von Mitscherlich^[22] und Noble^[23] synthetisiert. Seitdem kam dieser Substanz sowie ihren Derivaten (Azobenzenderivate (ABD)) viel Beachtung zu. Die Synthese dieser Verbindungen erfolgt über die sogenannte Azokupplung, das heißt über eine elektrophile aromatische Substitutionsreaktion, bei der ein Aryldiazoniumsalz (aus der Diazotierung eines aromatischen Amins mit salpetriger Säure) mit einem aktivierten Aromaten umgesetzt wird (siehe Schema 4).

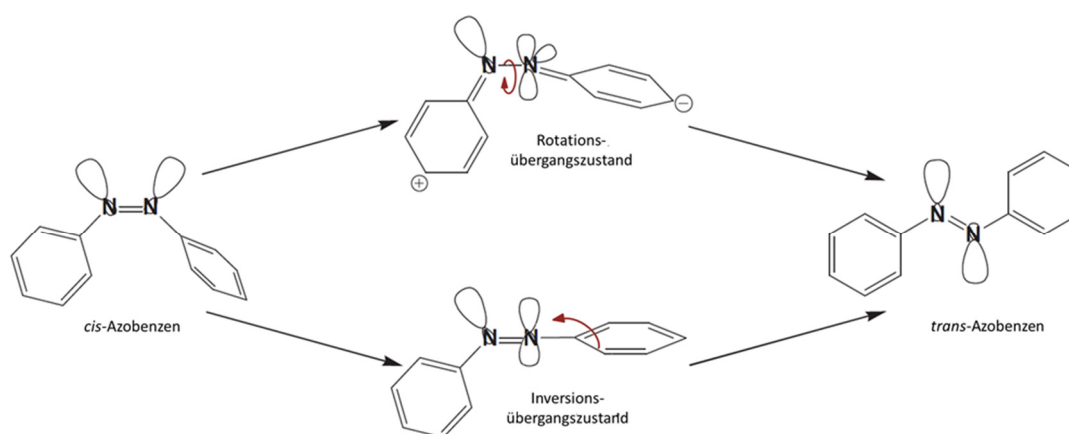


Schema 4: Diazotierung eines aromatischen Amins mit anschließender Azokupplung an einen aktivierten Aromaten zur Bildung eines Azobenzenderivats (ABD).

Die Diazogruppe ist ein starkes Chromophor, welches Licht im sichtbaren (Vis) wie auch im ultravioletten Bereich (UV) absorbiert. Das Absorptionsmaximum des ausgeprägten π - π^* -Übergangs im unsubstituierten Azobenzen liegt bei 320 nm, das des schwächeren n - π^* -Übergangs bei 450 nm und die Bande des hochenergetischen σ - σ^* -Übergangs bei 230 nm (alle in THF-Lösung).^[24] Die beiden möglichen Konformationen des Azobenzen-Moleküls sind in Schema 5 dargestellt: Das planare *trans*-Azobenzen hat ein Dipolmoment von annähernd null, kann aber durch Bestrahlung in das nicht-planare *cis*-Isomer umgewandelt werden, welches ein für organische Moleküle vergleichsweise hohes Dipolmoment von 3 Debye aufweist.^[25-26] In dieser Konformation sind die Phenylringe aus sterischen Gründen gegeneinander verdreht, wodurch das über das ganze Moleküle ausgedehnte konjugierte System teilweise zerstört wird. Aus diesem Grund

ändert sich die elektronische Struktur, weswegen die Absorption bei 320 nm stark abnimmt, während die Bande bei 450 nm signifikant ansteigt.^[27]

Die Isomerisierung vom *trans*- zum *cis*-Isomer erfolgt über Bestrahlung mit UV-Licht. Dieser Prozess ist photochemisch und auch thermisch reversibel, sodass nach einer bestimmten Bestrahlungszeit ein photostationärer Zustand erreicht wird. Das Verhältnis zwischen *cis*- und *trans*-Isomer wird dabei auf der photochemischen Seite zum einen durch die Geschwindigkeiten und Quantenausbeuten der verschiedenen Isomerisationsreaktionen bestimmt. Zum anderen spielen auch die Intensität des eingestrahnten Lichts und die Extinktionskoeffizienten der jeweiligen Isomere bei der eingestrahnten Wellenlänge eine Rolle. Die Geschwindigkeiten der thermischen Reaktionen wiederum sind abhängig vom Isomerisationsmechanismus der Rückreaktion, der entweder über Inversion eines Stickstoffzentrums oder über einen sogenannten Rotationsmechanismus stattfinden kann (siehe Schema 5). Beim Inversionsmechanismus führt die thermische Aktivierung der Azogruppe zur Rehybridisierung eines Stickstoffatoms vom sp^2 - zum sp -Hybridzustand. Der Rotationsmechanismus wiederum ist vor allem für Derivate mit einem hohen Dipolmoment bevorzugt. Welcher Mechanismus tatsächlich stattfindet, ist abhängig vom Dipolmoment und damit der Polarität des betreffenden Moleküls sowie des umgebenden Mediums.^[28-31] Weiterhin wird in weiteren Publikationen diskutiert, dass für die meisten Azobenzenderivate statt eines reinen Mechanismus ein gemischter tordierter-invertierter Übergangszustand beobachtet wird.^[32-34]



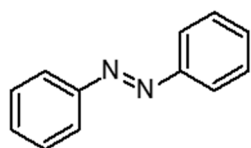
Schema 5: Mögliche Übergangszustände der thermischen *cis-trans*-Isomerisierung von Azobenzen.

Die Polarität und die elektronischen Eigenschaften der Substituenten an einem Azobenzolmolekül bestimmen neben Kinetik und Mechanismus der thermischen Isomerisationsreaktionen auch die spektroskopischen Eigenschaften und die des jeweiligen

Derivats. Ausgehend davon können die verschiedenen Derivate in drei Klassen eingeteilt werden^[27, 35]:

1. Azobenzen-Typ:

Azobenzenderivate dieses Typs sind dem unsubstituierten Azobenzen in Struktur und Eigenschaften sehr ähnlich. Sie tragen Substituenten mit schwachem Einfluss auf die elektronische Molekülstruktur, das heißt vor allem schwache Elektronendonoren bzw. -akzeptoren (z.B. Ethergruppen, Amide). In ihren

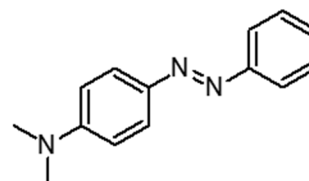


z.B. Azobenzen

UV-Vis-Spektren sind ein schwach ausgeprägter $n-\pi^*$ -Übergang im sichtbaren Bereich sowie ein intensiver $\pi-\pi^*$ -Übergang im UV-Bereich beobachtbar. Die Dauer der thermischen *cis-trans*-Rückisomerisierung beträgt typischerweise mehrere Stunden.

2. Aminoazobenzen-Typ:

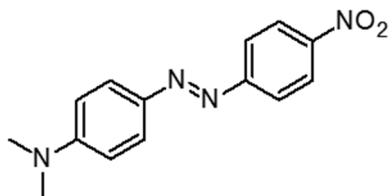
ABDs dieses Typs sind meist mit Elektronendonoren (z.B. Amine) bezüglich der Azogruppe *ortho*- oder *para*-substituiert. Die UV-Vis-Spektren zeigen eine teilweise Überlappung der $n-\pi^*$ -Bande und der $\pi-\pi^*$ -Bande im blauen bzw. im nahen UV-Bereich. Die thermische *cis-trans*-Rückisomerisierung läuft innerhalb von Minuten ab.



z.B. 4-(Dimethylamino)azobenzen

3. Pseudostilben-Typ:

Diese ABDs zeichnen sich durch eine sogenannte "push-pull"-Konfiguration des Azobenzenmoleküls aus, das heißt das aromatische System ist mit je einer elektronenziehenden (z.B. Nitrogruppe) und einer elektronenschiebenden (z.B. Aminogruppe) in 4- und 4'-Position zur Azogruppe substituiert. Im UV-Vis-Spektrum



z.B. 4-Nitro-4'-(dimethylamino)azobenzen

sind die Absorptionsspektren beider Isomere stark überlagert. Die thermische *cis-trans*-Isomerisierung verläuft äußerst schnell, das heißt in der Größenordnung von Millisekunden bis Sekunden.

Die Photoisomerisierung von Azobenzenen ist auch nach vielen Bestrahlungen noch reversibel. Weiterhin sind Azobenzene bis zu 350 °C thermisch stabil. Diese hervorragenden Eigenschaften machen die Moleküle für eine große Bandbreite an Anwendungen in smarten und responsiven Materialien interessant. Ein interessantes Beispiel ist das Verhalten von amorphen ABD-haltigen Polymeren mit hoher Glasübergangstemperatur: Werden sie mit linear polarisiertem Licht bestrahlt, findet eine lokale Umordnung der ABD-Gruppen über die *trans-cis-trans*-Isomerisierung statt, wodurch die Azobenzengruppen sich senkrecht zur Polarisationssebene des eingestrahlten Lichtes ausrichten. Hieraus resultieren strukturierte anisotrope Materialien, die Eigenschaften wie Doppelbrechung (Birefringenz)^[36-37] aufwiesen. Die Eigenschaften und Bildungsmechanismen geordneter topographischer Oberflächenstrukturen, sogenannter „Surface Relief Gratings“, welche durch die Isomerisierungsreaktion hervorgerufen werden, wurden ausführlich untersucht.^[38-42] Auch flüssigkristalline Systeme auf dieser Basis wurden vielfältig beschrieben.^[43-45] Anwendungen dieser Eigenschaften werden vor allem in den Bereichen der nichtlinear-optischen Materialien^[46-47], der Speichermedien^[43, 48] (z.B. auch volumenholografischen Speichermedien^[49-51]), und von optischen Schaltern^[52] beschrieben.

In den letzten Jahren hat sich der Fokus potentieller Anwendungen weiterbewegt von rein technischen hin zu biomedizinischen Anwendungen. Die Integration von ABDs in selbstorganisierende supramolekulare Strukturen wie Mizellen und Vesikel wurde unter anderem von Tong et al.^[53-54] und del Barrio et al.^[55] durchgeführt. Diese Systeme quellen bzw. zerfallen wenn sie mit UV-Licht bestrahlt werden. Nach Abschalten der Quelle bilden sich die Aggregate neu. Theato et al. synthetisierten amphiphile ABD-haltige Blockcopolymere, in denen ein Block^[56] aus einem Polymer mit sog. „Lower Critical Solution Temperature“ (LCST) bestand. Die LCST selbst war dabei abhängig vom Isomerisationszustand des ABDs, wodurch bei richtiger Zusammensetzung isotherm durch Bestrahlung gebildete Aggregate zerstört werden konnten.^[57] Die Gruppe um Willerich untersuchte die Bildung und den Zerfall von Licht- und pH-schaltbaren supramolekularen Polyelektrolyt-Azofarbstoff-Nanopartikeln, deren Basis elektrostatische und π - π -Wechselwirkungen zwischen Polyelektrolyt und Farbstoffmolekülen sind.^[58-59]

Abweichend von den löslichen selbstorganisierten Systemen synthetisierten Tamesue et al. photoschaltbare supramolekulare Hydrogelnetzwerke aus zwei Polymeren mit ABD-haltigen bzw. cyclodextrinhaltigen Seitenketten. Das Host-Guest-System der Seitenketten wird instabil bei Bestrahlung, wodurch sich das Hydrogel verflüssigt.^[60] Versuche zu schaltbaren Systemen, die nicht auf selbstorganisierten Strukturen basieren,

wurden zum Beispiel von Puntoriero et al.^[61] durchgeführt, die Eosin-Moleküle in dendritischen ABD-haltigen Molekülen verkapselten und diese über Bestrahlung freisetzen konnten.

Lichtresponsive Systeme wie die oben genannten könnten potentiell als Trägersysteme zur definierten Freisetzung von medizinisch oder katalytisch aktiven Molekülen eingesetzt werden. In einem Übersichtsartikel von Meng et al. sind viele der derzeit untersuchten (photo-)responsiven Systeme beschrieben.^[62]

In einem Übersichtsartikel von Beharry und Woolley^[63] fassen diese die Ergebnisse der letzten Jahre bezüglich der Markierung und Photokontrolle von Biomolekülen wie Peptiden, Proteinen, Nukleinsäuren, Oligonukleotiden etc. mit ABDs zusammen. Solche Systeme wurden in biologischen Systemen verwendet, z.B. für photoschaltbare Ionenkanäle in Zellen^[64] oder um strukturelle Veränderungen in Polypeptiden hervorzurufen (z.B. Knäuel/ α -Helix-Übergang in einer Lösung von modifizierter Poly(*L*-Glutaminsäure)).^[65]

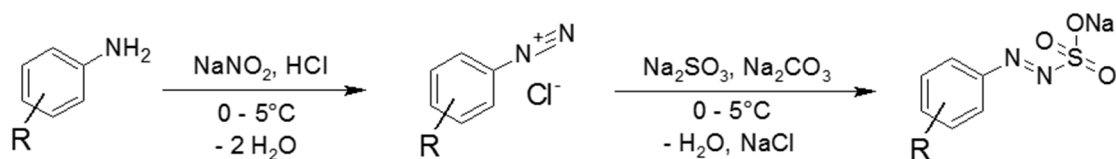
Alle oben genannten Anwendungen sind aufgrund der exzellenten Reversibilität der Isomerisationsreaktion der ABDs äußerst interessant. Dies gilt unabhängig davon ob der gewünschte Effekt über die photochemisch induzierte *trans-cis*-Isomerisierung oder die thermische Rückreaktion in den *trans*-Zustand erreicht wird. Durch gezielte Variation der Substitutionsmuster an den Phenylringen können Absorptionsmaxima und die Zeitskala der thermischen Relaxation eingestellt werden. Dies würde für einige Anwendungen ein "Fine-Tuning", zum Beispiel der Re-Assoziationszeit oder der Periode einer Enzymaktivität, nach der Bestrahlung ermöglichen.

Obwohl Azobenzen und seine Derivate also im Grunde altbekannte Systeme sind, sind die potentiellen Anwendungen dieser Moleküle noch immer nicht ausgereizt.

2.1.2 Arylazosulfonathaltige Polymere und deren Anwendungen

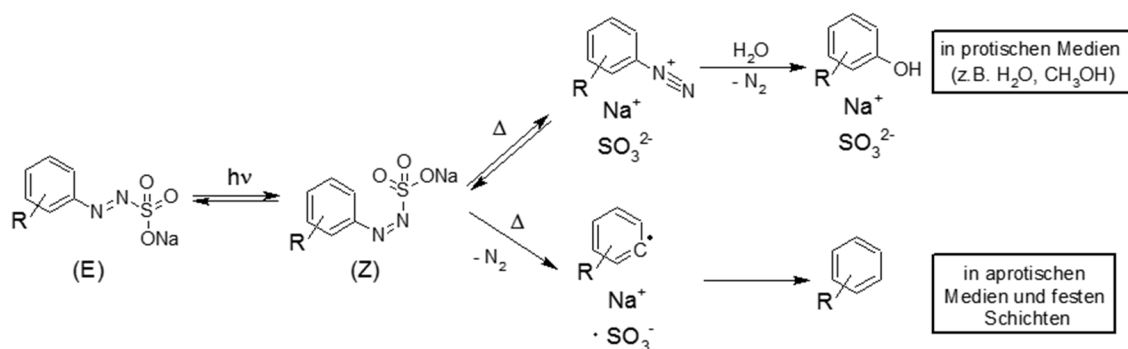
Arylazosulfonate sind die Produkte der Azokupplung zwischen einem Aryldiazoniumsalz und Natriumsulfit im Alkalischen (Schema 6).^[66] Aufgrund ihres salzartigen Charakters sind sie durchweg gut löslich in Wasser und anderen polaren Lösungsmitteln. Die Mehrheit der Arylazosulfonate ist als Feststoff thermisch äußerst stabil (bis zu 200 °C), in wässriger Lösung können sie jedoch durch Erhitzen wieder in das Diazoniumion und

Sulfit-Anion zerfallen, weshalb sie als lagerfähige Precursor für die Azokupplung zu Azobenzenderivaten z.B. in der Analytik^[67-68] Anwendung finden.



Schema 6: Diazotierung eines aromatischen Amins und anschließende Kupplung mit Natriumsulfit zur Bildung eines Arylazosulfonats.

Obwohl sie thermisch so stabil sind wie Azobenzenderivate, zerfallen sie im Gegensatz zu diesen bei Bestrahlung mit UV-Licht. Der Mechanismus dieser Photolysereaktion ist weitgehend aufgeklärt^[69-71]: Auf eine reversible Isomerisierung der N=N-Doppelbindung zur thermisch und photochemisch labilen (*E*)-Form, erfolgt je nach umgebendem Medium der Zerfall des Moleküls über einen radikalischen oder ionischen Mechanismus (Schema 7). In protischen Medien zerfällt das Salz in das Diazoniumion und Sulfitanion. Ersteres ist ebenfalls photolabil, wodurch letztendlich phenolische Abbauprodukte unter Stickstoffentwicklung gebildet werden. In aprotischen Medien zerfällt das Aryldiazoniumsalz unter Stickstoffentwicklung in ein Phenylradikal und ein Sulfitradikalanionen. Auch Hydrazylradikale konnten in einigen Studien nachgewiesen werden, was darauf hindeutet, dass der Mechanismus über ein nicht isolierbares Aryldiazenylradikal verläuft.^[71]



Schema 7: Zerfallsmechanismen der Arylazosulfonatgruppe in protischen und aprotischen Medien über einen ionischen (oben) bzw. einen radikalischen Mechanismus.

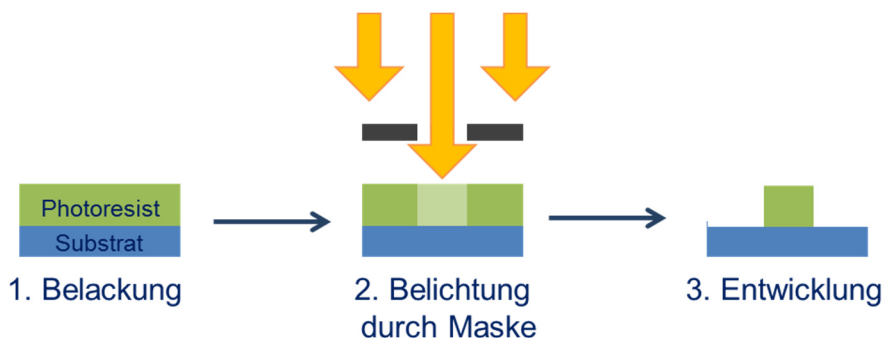
Mit Hilfe der Diazokupplung werden niedermolekulare Arylazosulfonate in der Analytik als Precursoren für Diazoniumsalze und damit als Nachweismittel für Nitrite^[72] und natürlich vorkommende Phenole^[68] verwendet. Als Entwicklerreagenzien kommen sie daher auch in der Dünnschichtchromatographie zur Anwendung.^[68] Die Diazokupplung ausgehend von Arylazosulfonaten wird standardmäßig zur Detektion von Tetrahydro-

cannabinol, dem Hauptwirkstoff von Cannabis eingesetzt.^[68, 73] Matusche et al. entwickelten diese Nachweisverfahren weiter, synthetisierten verschiedene niedermolekulare und polymere Arylazosulfonate und führten systematisch Tests an einer Vielzahl natürlich vorkommender Phenole (Adrenalin, Östradiol, Heroin, u.v.a.) durch, um Informationen über Selektivität und Sensitivität dieser Reaktion zu gewinnen.^[67] Letztendlich wurden von der Gruppe um Matusche sogar einfache Teststreifen hergestellt, die als potentieller Schnelltest dienen könnten.

Niedermolekulare Arylazosulfonate wurden ebenso bezüglich ihrer Anwendung als photolabile Tenside untersucht.^[74-76] Bei diesen ersten Untersuchungen waren vor allem die Untersuchung der kritischen Mizellkonzentration in Abhängigkeit der hydrophoben Kettenlänge des Arylazosulfonat-haltigen Tensids von Interesse. In weitergehenden Untersuchungen wurden davon ausgehend verschiedene Alkylbenzenazosulfonate (u.a. Natrium-4-dodecylphenyldiazosulfonat) als Emulgator für die Emulsionspolymerisation von MMA eingesetzt.^[77-78] Der so erhaltene photosensitive Latex konnte anschließend durch Bestrahlung destabilisiert werden. Die gezielte Koagulation der Polymerpartikel aus der Emulsion könnte zum Beispiel für filmformende Anwendungen nützlich sein.^[77-78]

Die eben beschriebenen Alkylbenzenazosulfonate wurden auch zu Polyelektrolyt-Tensid-Komplexen mit dem Polykation Polydiallyldimethylammoniumchlorid (PolyDAD-MAC) umgesetzt.^[79] Diese Komplexe sind wasserunlöslich und fallen sofort nach ihrer Bildung aus der wässrigen Lösung aus. Werden sie auf eine Oberfläche aufgeschleudert, erhält man dünne geordnete Schichten, welche für den Einsatz als Membranmaterialien diskutiert werden.^[79]

Polymere Azosulfonate wurden auch für die Anwendung als Photoresist zur Herstellung von Druckplatten im Offsetdruck getestet.^[80] Hierfür werden die funktionellen Polymere als photoreaktive Schichten auf einen Träger aufgetragen (Schema 8, Schritt 1) und durch eine Maske belichtet (Schema 8, Schritt 2). Da es sich bei den Polymeren selbst um aprotische Schichten handelt, führt die Photolyse hier zu einem radikalischen Zerfall der Chromophore, was wiederum zu Vernetzungsreaktionen innerhalb des Films führt, ihn wasserunlöslich und hydrophob macht. Die unbelichteten Flächen können nun nur durch Wasser und ohne Einsatz von organischen Lösungsmitteln entfernt werden (Schema 8, Schritt 3), was das Verfahren umwelttechnisch interessant macht.^[81]



Schema 8: Verfahren zur Herstellung einer Offset-Druckplatte.

Für dieses Verfahren geeignete arylazosulfonathaltige Polymere haben idealerweise folgende Eigenschaften:

- Bildung homogener Schichten mit guten mechanischen Eigenschaften wie Adhäsion auf dem Träger, hoher mechanischer Stabilität und Abriebfestigkeit.
- Schnelle Photolyse der Chromophore bei der eingestrahnten Wellenlänge (normalerweise Quecksilberdampf Lampe)

Die Synthese solcher Polymere kann über verschiedene Strategien erfolgen: Zum einen ist eine polymeranaloge Darstellung möglich: Die ersten Reaktionen dieser Art wurden in den sechziger Jahren von Süss et al. durchgeführt, indem ein Nitrogruppenhaltiges Copolymer erst mit Wasserstoff an Raney-Nickel reduziert wurde, um Aminogruppen zu erhalten, welche anschließend diazotiert und mit Natriumsulfit gekuppelt wurden.^[82] Da allerdings schon der erste Reaktionsschritt, die Reduktion, zu erheblichen Nebenreaktionen führte, umgingen Nuyken et al. diesen Schritt durch direkte Synthese eines Styrol-Aminostryrol-Copolymers, welches dann diazotiert und mit Natriumsulfit gekuppelt wurde.^[83] Aufgrund unterschiedlicher Löslichkeiten der Präpolymere, Reaktanden und Produkte war hier zum einen allerdings kein vollständiger Umsatz der Aminogruppen möglich, zum anderen gab es weiterhin zahlreiche Nebenreaktionen. Um die Zahl der Nebenreaktionen weitmöglichst zu reduzieren, stellten Dauth und Mitarbeiter ein acylchloridhaltiges Copolymer her, das sie mit Diazosulfonat-Phenolaten und -Aniliden umsetzten.^[84] So vermieden sie zwar die Gefahr von Nebenreaktionen durch Diazotierung und Azokupplung; allerdings führten die unterschiedlichen Löslichkeiten der Reaktanden zu unvollständigen Umsätzen. Insgesamt ist ein Nachteil der polymeranalogenen Reaktionen, dass die Endprodukte stets einen Anteil undefinierter Funktionalitäten aus Neben- oder unvollständigen Reaktionen tragen, was die Reproduzierbarkeit erschwert.

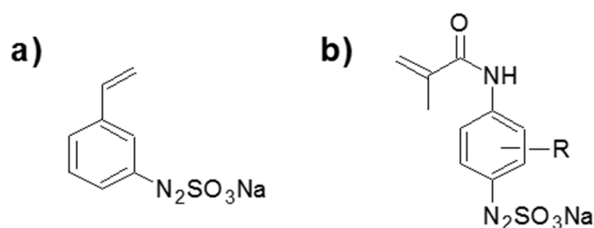


Abbildung 3: Übersicht über arylazosulfonatfunktionelle Monomere: **a)** 3-Vinylphenylazosulfonat, **b)** Natrium-(4-methacryloylaminophenyl)diazosulfonat.

Arylazosulfonathaltige Polymere können zum anderen auch über Polymeraufbaureaktionen geeigneter Monomere erhalten werden: Diesbezüglich wurden fast ausschließlich funktionelle Monomere für die freie radikalische Polymerisation beschrieben. Die Reaktion kann hier bei moderaten Temperaturen von ca. 70 °C unter Lichtausschluss durchgeführt werden, ohne dass ein Abbau der photolabilen Gruppe stattfindet. Das erste arylazosulfonathaltige Monomer, das für eine radikalische Polymerisation eingesetzt wurde, ist 3-Vinylazosulfonat (siehe Abbildung 3, Molekül **a**)).

Um gute filmbildende arylazosulfonathaltige Polymermaterialien herzustellen, wurden die o.g. Monomere sowohl mit Styrol^[84] als auch mit Methylmethacrylat (MMA)^[69, 84-85] copolymerisiert. Die Reaktionen fanden bei 60 bis 70 °C in einer Dioxan/Wasser-Mischung statt und wurden mit Azo-*bis*-(isobutyronitril) (AIBN) initiiert. Die Polymerisationen verliefen jedoch sehr unterschiedlich: Während die Copolymerisation mit MMA schon nach 15 bis 24 h vollständig war, blieben sowohl die Umsätze (< 70 %) als auch die Molmassen bei der Reaktion mit Styrol auch nach mehreren Tagen noch niedrig. Die Copolymerisationsparameter r , welche charakteristisch sind für das Einbauverhältnis zweier Monomere in eine Polymerkette, wurden für beide Reaktionen bestimmt. Es zeigte sich, dass die Parameter r von Styrol und 3-Vinylphenylazosulfonat annähernd gleich groß sind (0,47 bzw. 0,6), was auf eine statistische Copolymerisation und eine gleichmäßigen Monomereinbau in die Kette schließen lässt.^[81] Die Parameter für die Reaktion des funktionellen Monomers mit MMA hingegen waren bei gleichen Reaktionsbedingungen mit 0,76 bzw. 23 extrem unterschiedlich, was heißt, dass bevorzugt das arylazosulfonathaltige Monomer in die Kette eingebaut wird. Bei niedrigen Umsätzen führt dies zu einem nichtstöchiometrischen Verhältnis der Monomere in der Kette.^[69, 81, 86] Auch die Löslichkeit der beiden resultierenden Polymere in Wasser, welche für den späteren Filmbildungsprozess wichtig ist, unterschied sich voneinander: Beide Produkte waren bei niedrigen Gehalten an funktionellem Monomer nur in den für Polystyrol bzw. Poly-MMA (PMMA) typischen Lösemitteln löslich. Erst mit steigendem Arylazosulfonatgehalt wurden sie polar genug, um in Methanol bzw. Wasser gelöst zu

werden: Für das Styrolcopolymer war das bei 19 % (methanollöslich) bzw. 34 % (wasserlöslich) der Fall, für das MMA-Copolymer schon ab 12 bzw. 19 %.^[81] Aus den so erhaltenen Copolymeren konnten für spätere Anwendungen dünne Schichten mit guten Eigenschaften hinsichtlich Haftung, Homogenität und Abrasionsbeständigkeit präpariert werden. Allerdings war die Photolyseempfindlichkeit bei Bestrahlung mit einer Quecksilberdampflampe vergleichsweise gering. Um diese Eigenschaft zu verbessern, änderten Matusche et al. das Substitutionsmuster am Aromaten und ersetzten die Vinylgruppe in *meta*-Position durch eine elektronenschiebende Methacrylamido-Gruppe in *para*-Position, sowie ggf. noch Methoxygruppen in *ortho*- und/oder *meta*-Position (siehe Abbildung 3, Struktur **b**).^[85-86] Dadurch wurden ein höherer Extinktionskoeffizient, sowie eine Rotverschiebung des Absorptionsspektrums hin zum Emissionsspektrum von handelsüblichen UV-Lampen ($\lambda_{\text{max}} \sim 360 \text{ nm}$) erreicht. Die Polymerisationsbedingungen waren analog denen der Polymerisation des Vinylphenylmonomers, das heißt die Reaktion wurde über 17 h bei 70 °C durchgeführt, was zu einem vollständigen Monomerumsatz führte. Die Bestimmung der Copolymerisationsparameter zeigte, dass es sich um eine fast ideal azeotrope Copolymerisation handelte ($r_{\text{MMA}}=0,94$, $r_{\text{Comonomer}}=0,96$).^[86] Mit diesen Monomeren war sogar eine Homopolymerisation möglich. Die resultierenden (Co-)Polymere waren allesamt gute Filmbildner und die Ergebnisse in Tests als Photoresist für Druckplatten verliefen erfolgreich und sogar besser als für das styrenische Monomer.^[85]

Die Methacrylamidderivate von Arylazosulfonaten (siehe Abbildung 3**b**) wurden auch zur Herstellung von photostrukturierbaren Polymerschichten genutzt: Braun et al. synthetisierten Terpolymere mit den photosensitiven Arylazosulfonatmonomeren und Trimethoxysilyleinheiten, über welche durch kovalente Bindung an eine Silizium- oder Glasoberfläche ultradünne Filme präpariert werden konnten.^[87] Unreagierte Arylazosulfonatgruppen in solchen photostrukturierten Schichten konnten dann Silbersalze komplexieren. Letztere wurden durch Reduktion in Metallcluster umgewandelt.^[88]

Aufgrund der vielfältigen Einsetzbarkeit des arylazosulfonathaltigen Monomers auf Basis von Acrylamid für vielfältige Polymerstrukturen wurde dieses Monomer auch für die später hier beschriebenen Versuche angewendet.

2.1.3 Photolabil geschützte Amine in Polymeren und zur Oberflächenstrukturierung

Um eine Funktionalität in einer Polymerschicht lokal gezielt freizusetzen, werden diese mit photolabilen Schutzgruppen geschützt. Diese Schutzgruppen enthalten ein Chromophor, das bei Bestrahlung mit Licht einer bestimmten Wellenlänge aktiviert wird und so abgespalten werden kann.^[89] Der Vorteil einer solchen lokalen Entschützung ist, dass sie ohne Einsatz weiterer Chemikalien oder Erwärmung ausschließlich durch Licht (z.B. Laser, Quecksilberdampflampe) erfolgen kann. Ein Reagenz, das für die photochemische Schützung eingesetzt werden soll, muss gewisse Ansprüche erfüllen: Zum einen muss es selektiv und mit hoher Ausbeute mit der zu schützenden Funktionalität reagieren. Die entstehende Schutzgruppe sollte unter allen Bedingungen der während der Dauer des Schutzes geplanten Reaktionen stabil sein, aber unter spezifischen Bedingungen leicht und vollständig abspaltbar sein. Anwendung finden photolabile Schutzgruppen in der organischen Synthese^[89-90], der Biochemie^[91-92] und der Photolithographie.^[93-97]

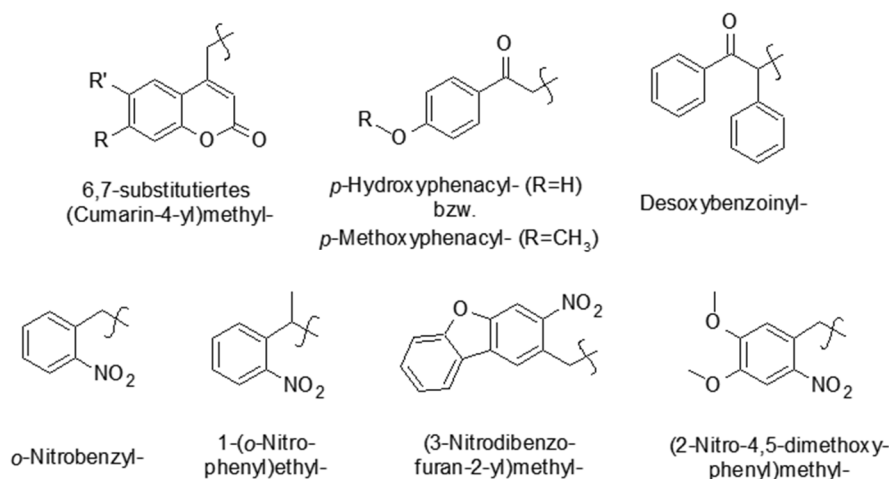


Abbildung 4: Übersicht über gängige photolabile Schutzgruppen.

Eine Auswahl photolabiler Schutzgruppen ist in Abbildung 4 dargestellt: Es wurden Schutzgruppen auf der Basis von Cumarin entwickelt^[98-99], die *p*-Hydroxyphenacyl-Gruppe^[100-101] bzw. *p*-Methoxyphenacylgruppe^[96, 102] oder die Desoxybenzoinyl-Gruppe.^[103] Die am weitesten verbreiteten Schutzgruppen sind allerdings die Derivate der *o*-Nitrobenzyl-Gruppe. Einige Beispiele hierfür sind in der zweiten Zeile von Abbildung 4 dargestellt. Die *o*-Nitrobenzylgruppe wurde 1966 von Barltrop et al. eingeführt.^[104] Seitdem wurden viele Derivate synthetisiert und charakterisiert. Viele Einführungsreagenzien sind mittlerweile kommerziell verfügbar, nicht zuletzt, da sie sich zur Schützung vieler Funktionalitäten eignen, so von Säuren^[104], Aminen^[105], Alkoholen^[106-107], Thioal-

kohlen^[108] und Carbonylverbindungen.^[109-110] Einziger Nachteil der Schützung mit dieser Schutzgruppe ist, dass das bei der Photolyse gebildete Nitrosobenzaldehyd in biologischer Umgebung schädlich sein kann.

Klassische nicht-photolabile Schutzgruppen für Amine sind Carbamate: Die bekanntesten Vertreter sind die *t*-Butyloxycarbonyl- (*t*Boc-) und die Fluorenylmethyloxycarbonyl- (Fmoc-) Gruppe, welche orthogonale Schutzgruppen sind (siehe Abbildung 5). Die *t*Boc-Gruppe ist im basischen Milieu stabil, während sie im Säuren leicht entfernbar ist.^[111-112] Für die Fmoc-Gruppe gilt dementsprechend das Gegenteil.^[113]

Eine Kombination aus den typischen photolabilen und den Carbamatschutzgruppen sind beispielsweise die 2-Nitrobenzyloxycarbonylschutzgruppe basierend auf *o*-Nitrobenzylgruppe (Abbildung 4) und die analog dazu am Aromaten mehrfach substituierte Nitroveratryloxycarbonyl- (Nvoc-)Gruppe (Abbildung 5).

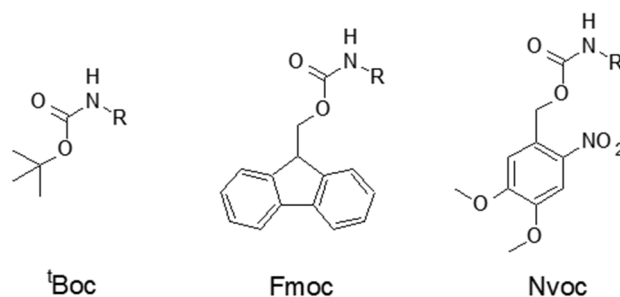
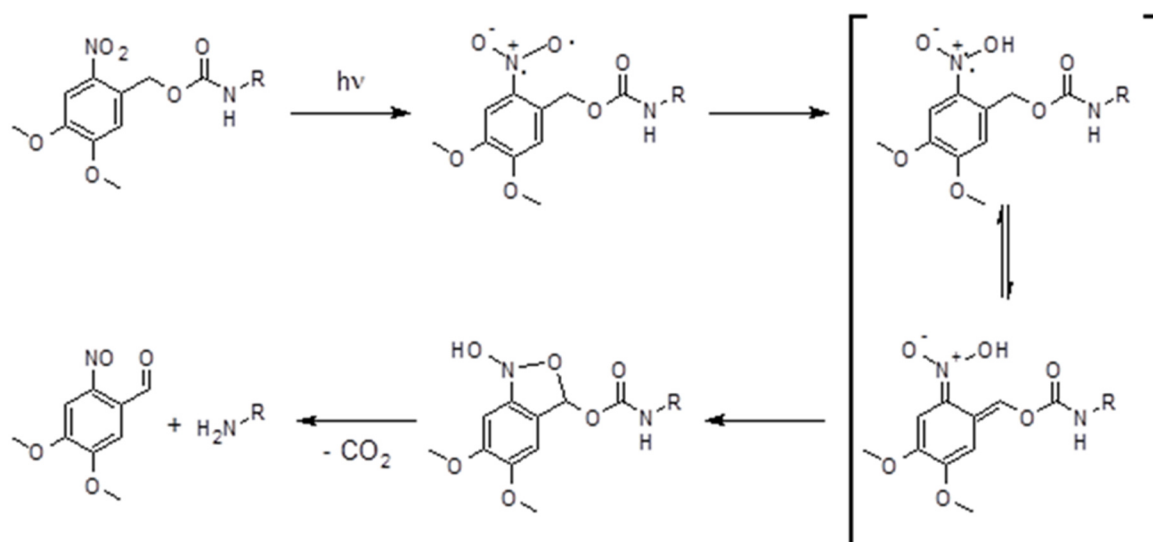


Abbildung 5: Typische Aminoschutzgruppen in der organischen Synthese.

In dieser Arbeit wird vor allem letztere Verwendung finden, da sie Licht nicht nur im nahen UV, sondern auch im sichtbaren Bereich des Lichtes bei 400 nm absorbiert. Deshalb ist der Mechanismus der photochemischen Zersetzung im Folgenden diskutiert und in Schema 9 illustriert. Durch eingestrahktes Licht einer Wellenlänge zwischen 320 und 400 nm wird hierbei das aromatische System angeregt, wodurch in einer Norrish-Typ II-Reaktion ein Wasserstoffatom an der α -Methylgruppe abstrahiert wird. Nach der irreversiblen Ausbildung eines Fünfringes werden unter CO_2 -Abspaltung das gewünschte Amin und ein Nitrosobenzaldehyd als Nebenprodukt gebildet.^[92, 114] Letzteres kann zu Nebenreaktionen mit dem Amin zu einem Imin führen, was die Gesamtausbeute der Entschützung verringert. Dies kann allerdings leicht durch den Zusatz eines Carbonylfängers wie Semicarbazidhydrochlorid verhindert werden.^[114]

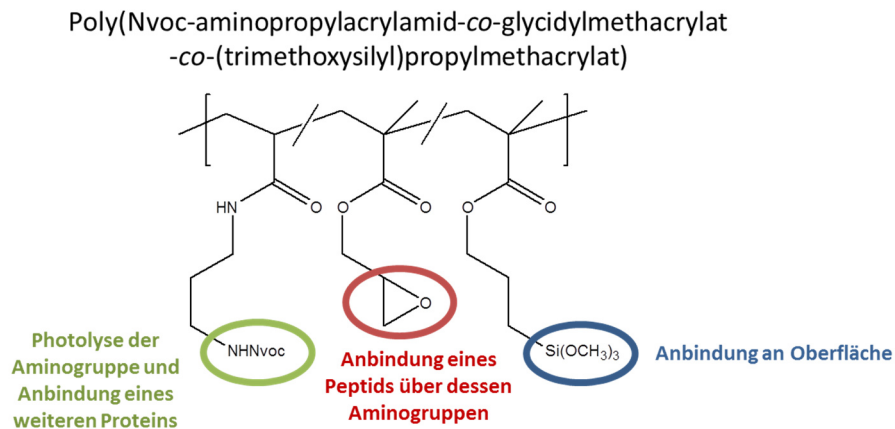


Schema 9: Photolyse-Mechanismus der Zersetzung der Nvoc-Schutzgruppe eines Amins.

Die Nvoc-Schutzgruppe für Amine ist ein interessantes Werkzeug zur photolithographischen Herstellung von (bio-)funktionellen Oberflächen. Als Bestandteil von Molekülen, die zur Ausbildung sogenannter „Self-Assembled Monolayers“ (SAMs, selbstorganisierte Monolagen) fähig sind, wurden sie auf feste Substrate wie Glas^[115-116] oder Gold^[117] aufgebracht. Del Campo et al. nutzten die Nvoc-Schutzgruppe in Kombination mit einer weiteren dazu orthogonalen photolabilen Benzoin-Schutzgruppe um diese beiden unabhängig voneinander zu adressieren.^[115] In der gleichen Arbeitsgruppe wurden von Alonso und Mitarbeitern die auf Nvoc-geschützten Aminen basierenden Schichten photostrukturiert und die so freigesetzten Aminogruppen mit Biotin und Trisnitriloessigsäure (tris-NTA) modifiziert; auf diese Weise konnten ortselektiv die Wechselwirkungen mit Streptavidin und His-markiertem Protein untersucht werden.^[116] Zur kontrollierten Herstellung ganzer Zellanordnungen wurden SAMs mit Nvoc-geschützten Aminen auf Basis eines Alkanthiols auf Gold hergestellt: Nach einer ersten Belichtung durch eine Photomaske wurde die Oberfläche mit Polyethylenglykol behandelt, auf dem Zellen nicht haften bleiben. Nach einer weiteren Belichtung wurden die noch geschützten Aminofunktionalitäten freigesetzt um hier lokal die Oberflächenadhäsion von Zellen zu ermöglichen.^[117]

Desweiteren wurden Nvoc-haltige Copolymere auch in photolithographisch funktionalisierbaren Oberflächen als Beschichtung eingesetzt. Beispielsweise wurde eine Nvoc-geschützte und damit hydrophobe Polyacrylsäure von einer Oberfläche gegrattet. Wurde die Oberfläche durch eine Maske bestrahlt, konnten die so entstandenen hydrophilen Bereiche mit Wasser benetzt werden, während die unbelichteten Bereiche wasserabweisend blieben.^[118]

Ein komplexeres Polymersystem wurde von Lim et al. hergestellt: Dünne Schichten auf Basis eines Terpolymers aus Nvoc-geschütztem Aminopropylacrylamid, Glycidylmethacrylat und 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat wurden für das sequentielle Aufgrafen von Peptiden genutzt. Hierbei wurde das Peptid über die Silylgruppe auf einer Oberfläche fixiert. Dann wurde zuerst ein Peptid über dessen Aminogruppen an die Glycidylgruppen gebunden. In einem weiteren Schritt wurde dann ein weiteres Protein an die photochemisch entschützten Amine gekoppelt (siehe Schema 10).^[119]



Schema 10: Darstellung des von Lim et al. synthetisierten Copolymers zur sequentiellen Anbindung von Proteinen an Oberflächen.^[119]

Eine weitere interessante Anwendung außerhalb der Strukturierung von Oberflächen fanden Kloxin et al., indem sie ein photospaltbares Hydrogel aus Polyethylenglykol und einem Polyacrylat darstellten.^[120] Die Basis der Photoempfindlichkeit war das Vernetzermolekül zwischen diesen beiden Ketten, das eine Nitrobenzylgruppe enthielt. Die in dem Hydrogel eingeschlossenen Zellen konnten durch die kontrollierte Photolyse freigesetzt werden. In der gleichen Arbeitsgruppe um Kristi Anseth gelang es DeForest und Mitarbeitern ein weiteres doppelt photoreaktives Zellkultursystem herzustellen, in welchem sie gleichzeitig zwei verschiedene adhäsive Peptidsequenzen strukturieren und die im Gel eingeschlossenen Zellen freisetzen konnten. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Hydrogels konnten unabhängig voneinander angesteuert werden.^[121]

Untersuchungen zur Präparation ultradünner Schichten von Nvoc-geschützten Aminopolymeren fanden im Arbeitskreis Voit in großem Umfang statt: 2003 synthetisierten Braun et al. ein Terpolymer, welches aus MMA, einem Nvoc-geschützten Aminomonomer und einem Monomer mit Trimethoxysilylgruppen bestand. Letztere erlaubten eine Anbindung an Silizium- oder Glasoberflächen und damit die Präparation ultradünner Schichten.^[95] Diese Schichten konnten über Maskentechniken, wie auch über spezielle Lasertechniken mit einer Auflösung im Mikrometerbereich strukturiert werden. Die so

freigesetzten Aminogruppen erlaubten eine ortsspezifische Anbindung von DNA-Molekülen, aber auch von Goldnanopartikeln auf der Oberfläche.^[122] Ähnliche Polymere für die Anbindung auf Goldoberflächen stellten Sieczkowska et al.^[97] her. Die Nvoc-geschützten Einheiten sowie die zur Anbindung auf Gold notwendigen Schwefelgruppen wurden hier polymeranalog über [1,3]-dipolare Cycloadditionen („Click-Reaktionen“) eingeführt. Stadermann et al. synthetisierten basierend darauf eine breite Vielfalt an amphiphilen Blockcopolymeren mit Ankereinheiten und geschützten Amino-einheiten. Die Einführung dieser gelang erneut über Click-Reaktionen aber auch über Cäsiumsalz-vermittelte Veresterungen.^[123-124] Dünne Filme dieser Blockcopolymer zeigten Phasenseparation und damit Strukturierung im Nanometerbereich. Die selektive Freisetzung von Aminogruppen durch Belichtung über eine Maske erlaubte die hierarchische Strukturierung dieser Schichten.^[124]

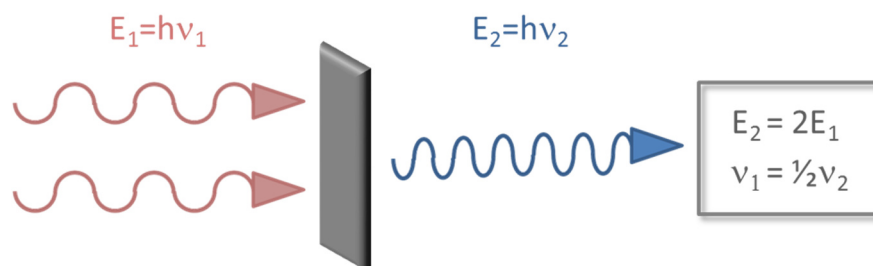
Die Größe all dieser photolithographisch erzeugten Strukturen liegt im Mikrometerbereich. Die Herstellung funktioneller Strukturierungen dieser Art in der Größenordnung von weniger als 100 nm wurde bisher noch nicht beschrieben. Systeme dieser Art könnten allerdings äußerst interessant für innovative hochaufgelöste bioanalytische Systeme sein und werden in dieser Arbeit thematisiert.

2.2 NICHT-LINEAR OPTISCHE EFFEKTE – FREQUENZVERDOPPLUNG

Die Optik, also die „Lehre vom Sichtbaren“ (griechisch), ist ein Bereich der Physik, der beschreibt, wie sich Licht ausbreitet und wie es mit Materie wechselwirkt.^[125] Das elektromagnetische Feld des Lichts erzeugt dabei in Materie eine Ladungsverschiebung, die als Polarisierung bezeichnet wird. Bei geringen Lichtintensitäten besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der elektrischen Feldstärke des Lichts und der erzeugten Polarisierung – man spricht von linearer Optik. Hohe Lichtintensitäten führen hingegen dazu, dass die Beziehung zwischen der elektrischen Feldstärke und der Polarisierung nichtlinear wird. Solche hohen Intensitäten lassen sich zum Beispiel durch Laser erzeugen. Optisch nichtlineare Effekte lassen sich im Photonenbild als Mehrphotonenprozesse beschreiben. Ein besonders wichtiger nicht-linearer Effekt ist die Erzeugung der zweiten Harmonischen (engl. Second Harmonic Generation, SHG): Wenn zwei Photonen gleicher Energie in bestimmte Medien eingestrahlt werden, aber nur eines dieses wieder verlässt, kann das emittierte Photon aufgrund des Energieerhaltungssatzes, nach dem sich die Gesamtenergie eines geschlossenen Systems nicht ändern kann, nur die

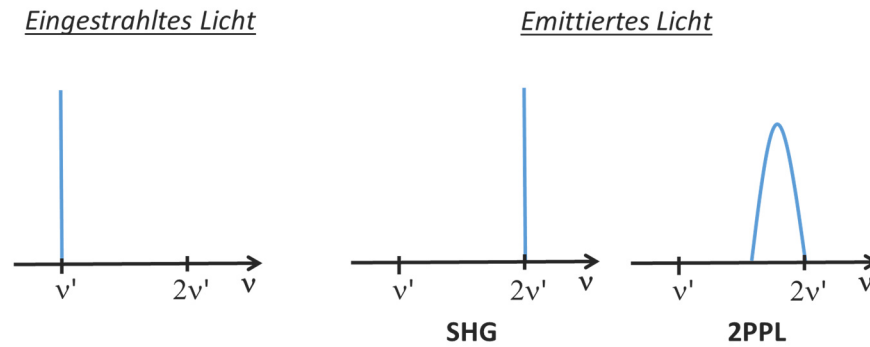
doppelte Energie der eingestrahnten Photonen aufwiesen (Schema 11). Da die Wellenlänge sich damit halbiert bzw. die Frequenz verdoppelt, spricht man auch von Frequenzverdopplung. Auch die Generierung höherer Harmonischer wie der Third Harmonic Generation (THG) sind so beobachtbar.^[126]

Damit in einem Material Frequenzverdopplung auftreten kann, darf dessen Kristallstruktur nicht zentrosymmetrisch sein. Beispiele für typische Medien sind Lithiumniobat LiNbO_3 (LNO), Kaliumdihydrogenphosphat KH_2PO_4 (KDP), β -Bariumborat BaB_2O_4 (BBO) und Lithiumtriborat LiB_3O_5 (LTB).



Schema 11: Frequenzverdopplung von in ein Medium eingestrahnten Photonen. n_1 , n_2 = Frequenz des Lichtes; E_1 , E_2 = Energie des Lichtes; h = Planck'sches Wirkungsquantum.

Die SHG sollte nicht verwechselt werden mit der Zweiphotonenlumineszenz (2PPL). Hier werden in einem lumineszierenden Material mit einer Bandlücke der Energie E zwei Photonen der Energie $\frac{1}{2}E$ absorbiert, woraufhin durch Umwandlung über intramolekulare Prozesse über verschiedene Energieniveaus im Molekül (Internal Conversion, Inter System Crossing, etc.) ein vergleichsweise breites Spektrum an Licht verschiedener Energien höher als $\frac{1}{2}E$, aber kleiner als E emittiert wird (Phosphoreszenz bzw. Fluoreszenz). Zwar kann man den SHG-Prozess vereinfacht ebenfalls als Absorption zweier Photonen einer Energie mit anschließender Emission eines Photons einer höheren Energie verstehen. Allerdings findet die Frequenzverdopplung *nicht* über Mechanismen statt, die auf Übergängen zwischen den Energieniveaus beruhen. Dadurch zeigt das emittierte Spektrum hier nur eine distinkte Wellenlänge, wohingegen bei der 2PPL die Emission von Licht eines breiteren Wellenlängenbereichs beobachtet wird (siehe Schema 12).



Schema 12: Schematische Darstellung der Emissionsspektren im Falle von Frequenzverdopplung (SHG) bzw. Zweiphotonenphotolumineszenz (2PPL) nach Einstrahlung von Licht der Wellenlänge ν' .

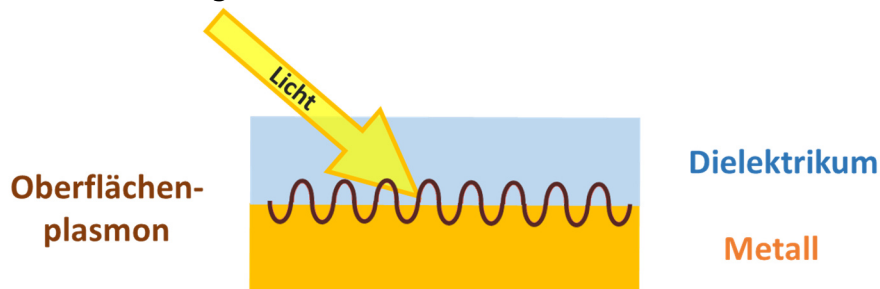
Die Frequenzverdopplung findet mittlerweile eine breite technische Anwendung in der Lasertechnik: Wird ein Laser mit einem nicht-linearem Medium gekoppelt, wird der Effekt der Frequenzverdopplung oder sogar -verdreifachung genutzt, um Laserlicht mit der Hälfte bzw. einem Drittel der Ursprungswellenlänge zu erhalten. Für die neuen Wellenlängen muss also kein neuer Laser konstruiert werden. Typischerweise wird in der Praxis ein Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge im Infraroten (1064 nm) genutzt. Dessen Kopplung mit einem Filter aus einem nichtlinearem Material ergibt über den SHG-Prozess grünes Laserlicht (532 nm) bzw. UV-Licht (354,7 nm) über THG.

Auch in der hochauflösenden Mikroskopie wird das Prinzip der Frequenzverdopplung angewandt: Kollagen und Myosin sind natürliche in vielen Geweben vorkommende Materialien, die nicht zentrosymmetrisch kristallisieren. Durch Bestrahlung entsprechender Areale mit einem Femtosekundenlaser können SHG-Bilder mit hoher lateraler und axialer Auflösung aufgenommen werden.^[127-128] Mit dieser Technik wurden zum Beispiel Untersuchungen an der Hornhaut^[129] und anderen Geweben des Auges (Lamina Cribrosa sclerae)^[130] durchgeführt.

2.3 OBERFLÄCHENPLASMONENRESONANZ UND SHG AN METALLISCHEN NANOPARTIKELN

Oberflächenplasmonen sind gequantelte Dichtefluktuationen von Elektronen an der planaren Grenzfläche zwischen einem Metall (v.a. Gold, Silber, Kupfer) und einem Dielektrikum (z.B. Luft, Wasser). Strahlt man mit Licht einer bestimmten Wellenlänge unter einem bestimmten Winkel auf diese Grenzfläche ein, kann man die Elektronen resonant anregen, das heißt zur kollektiven Oszillation bringen. Diese kollektive

Oszillation der Oberflächenelektronen wird Oberflächenplasmonenresonanz (*engl.* Surface Plasmon Resonance, SPR) genannt.^[131-132] Die Intensität des elektromagnetischen Feldes, das durch die kollektive Bewegung der Elektronen generiert wird, nimmt senkrecht zur Grenzfläche sowohl in Richtung des Metalles als auch in Richtung des Dielektrikums exponentiell ab. In der Grenzflächenebene propagieren die Ladungsverteilung und die Feldstärke als longitudinale Welle (Schema 13).



Schema 13: Schematische Darstellung der Oberflächenplasmonenresonanz, d.h. der lichtinduzierten kollektiven Schwingung von Elektronen an einer Metall-Dielektrikums-Grenzfläche.

Die Eigenschaften der SPR sind sehr stark abhängig von den Eigenschaften der umgebenden Medien, d.h. deren dielektrischen Konstanten und magnetischen Permeabilitäten. Damit ist auch der notwendige Winkel und die nötige Wellenlänge des einzustrahlenden Lichtes sehr empfindlich gegenüber diesen Eigenschaften bzw. gegen Änderungen dieser. Dadurch ist es in der Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie^[132] möglich, Schichtdickenmessungen bis in die Größenordnung von Nanometern durchzuführen. Besonders interessant ist das zum Beispiel für Adsorptionsmessungen in der Materialwissenschaft (z.B. Selbstorganisation ultradünner Schichten^[133]) oder Biologie^[134], wo mit dieser Technik auch kleinste Änderungen der chemischen Umgebung zum Beispiel durch Antigen-Antikörper-Reaktionen detektiert werden können. Weiterhin wird die Oberflächenplasmonenresonanz genutzt, um die Oberflächenempfindlichkeit spektroskopischer Messmethoden zu erhöhen.^[135] Ein bekanntes Beispiel hierfür ist die sogenannte Surface Enhanced Raman Spectroscopy, kurz SERS.^[136-137]

Liegt das Metall nicht als Bulkmaterial, sondern in Form von Nanopartikeln vor, spricht man bei den durch Licht angeregten kollektiven Elektronenoszillationen nicht mehr von SPRs, sondern von lokalisierter Oberflächenplasmonenresonanz (*engl.* Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR).^[138] Auch hier sinkt die Intensität des elektromagnetischen Felds in Richtung des die Partikel umgebenden Dielektrikums rasch ab, wodurch es bei dieser Geometrie stark lokalisiert an den Nanopartikeln vorliegt. Diese Erhöhung der Lichtintensität (Feldüberhöhung) mit hoher räumlicher Auflösung in Größenordnungen unter der Wellenlänge des verwendeten Lichtes ist typisch für LSPRs und einer der wichtigsten Aspekte dieser. Die räumliche Auflösung ist hierbei nur limitiert durch die

Größe und Form der Nanopartikel. In Abbildung 6 sind schematisch mögliche Metallnanostrukturen und die Lokalisation der Feldüberhöhung daran aufgezeigt.

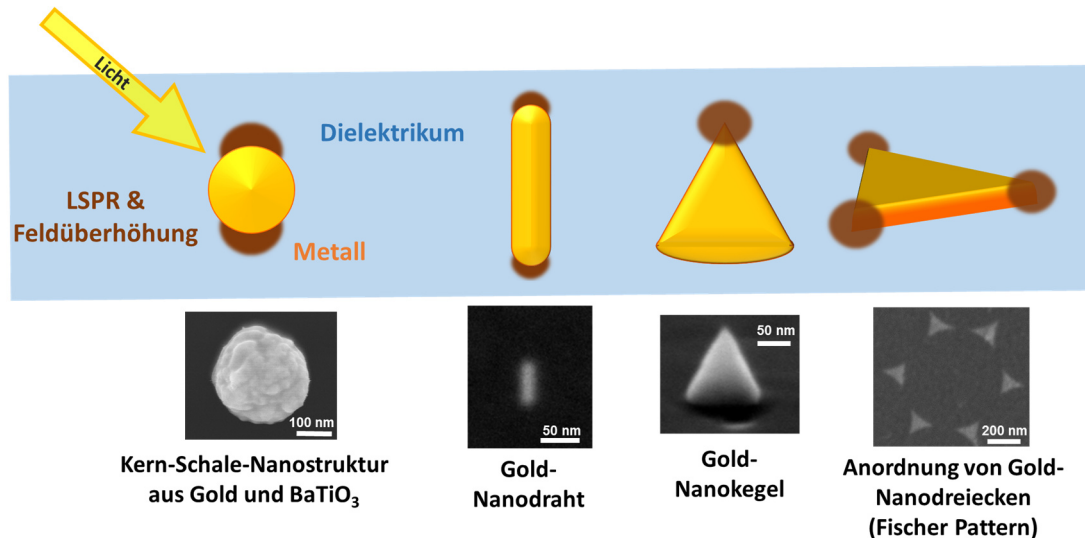


Abbildung 6: Oben: Schematische Darstellung verschiedener Geometrien von Metallnanostrukturen und der typischen Lokalisation der Feldüberhöhungen an diesen.

Unten: SEM-Aufnahmen dieser Geometrien aus Gold bzw. Gold und Bariumtitanat.^[139]

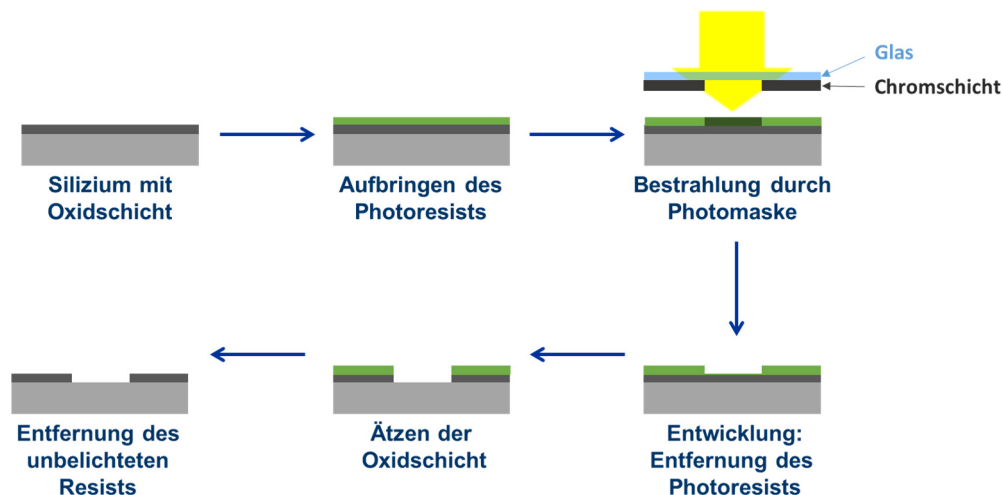
Die kollektive Oszillation der Oberflächenplasmonen an Nanopartikeln führt zu einer intensiven Färbung ihrer Dispersionen. Goldnanopartikel weisen zum Beispiel eine starke Absorptionsbande im sichtbaren Bereich auf, die im Bulkmaterial nicht beobachtet wird. Dieser Effekt wurde schon im Mittelalter zur Herstellung farbiger Kirchenfenster genutzt. Heutzutage wird diese Verstärkung der Lichtabsorption durch LSPR zum Beispiel für die Effizienzsteigerung von Solarzellen genutzt, indem die Metallnanopartikel auf der Oberfläche der Solarzellen abgeschieden werden.^[140]

Obwohl Gold eine zentrosymmetrische Struktur aufweist und somit eigentlich keine Frequenzverdopplung bei Bestrahlung zeigen sollte, tritt diese an Goldnanopartikeln dennoch auf. Grund hierfür ist, dass das Verhältnis von Oberfläche zu Materialvolumen sehr groß ist. An der Grenzfläche der Partikel sind die Elektronen nicht homogen verteilt wie im Bulk, sondern ihre Dichte nimmt in Richtung der Oberfläche graduell bis auf den Wert Null ab. Durch diese lokale, aber bei Nanopartikeln anteilmäßig doch beträchtliche Brechung der Zentrosymmetrie ist SHG in diesen Systemen möglich. Zusätzlich führen die lokalen Feldüberhöhungen an den Nanopartikeln zu einer lokalen Fokussierung und Verstärkung der SHG, wodurch SHG-Spots generiert werden, deren Ausdehnung kleiner als die Wellenlänge des eingesetzten Lichtes ist. Hierfür eignen sich besonders Strukturen mit klaren Ecken, z.B. trianguläre Strukturen wie die Fischer-Pattern^[21] (siehe Abbildung 6).

2.4 PHOTOCHEMISCHE STRUKTURIERUNG DÜNNER SCHICHTEN

Die gezielte Strukturierung dünner organischer Schichten auf kleinen Skalen ist heutzutage vor allem in der Halbleitertechnik zur Herstellung von Mikrochips von Bedeutung: Um kleinste Strukturen in Silizium einzubringen, wird hauptsächlich die Technik der Photolithographie genutzt.^[141] Dabei wird mit lichtempfindlichen Lacksystemen, sogenannten Photoresists, gearbeitet. In Schema 14 ist der Prozess dargestellt.

Um definiert kleine Strukturen auf einen Siliziumwafer bzw. dessen Oxidschicht ätzen zu können, wird dieser mit einem photosensitiven Resist beschichtet. Dieser wird durch eine Maske bestrahlt, wodurch in den dem Licht ausgesetzten Flächen eine Reaktion stattfindet. Man unterscheidet hierbei zwei verschiedene Varianten: Bei einem sogenannten positiven Photoresist wird der belichtete Teil im für den nächsten Entwicklungsschritt verwendeten Lösemittel löslich und damit entfernt. Wird er jedoch bei Bestrahlung unlöslich und der unbelichtete Teil im Entwicklungsschritt entfernt, spricht man von einem negativen System. Nach der Bestrahlung und Entwicklung liegt ein Teil der Siliziumoxidoberfläche frei und kann bearbeitet werden (z.B. angeätzt, mit Fremd-
atomen dotiert, etc.), während der Rest der Oberfläche durch den Resist geschützt ist. Im letzten Schritt wird der überschüssige Photoresist nasschemisch oder durch Ver-
aschung entfernt.



Schema 14: Schematische Darstellung eines photolithographischen Prozesses zur Strukturierung einer Siliziumoberfläche mittels eines positiven Photoresists.

Die maximal erreichbare Auflösung, welche über die kleinste abbildbare Linienbreite CD (*engl.* Critical Dimension) definiert ist, hängt hauptsächlich von der Wellenlänge λ des zur Bestrahlung eingesetzten Lichtes ab, aber auch von den Eigenschaften des

Lacksystems (definiert über die Konstante k_1). Ein weiterer wichtiger Faktor ist die Fähigkeit der eingesetzten Linse, das verwendete Licht zu fokussieren. Diese Eigenschaft ist definiert über die Numerische Apertur (NA), welche wiederum direkt vom Brechungsindex n des Materials zwischen Objektiv und Fokus (Immersionsmedium) abhängt. Diese Einflüsse werden durch folgenden Zusammenhang beschrieben^[142]:

$$CD = k_1 \frac{\lambda}{NA}$$

Hiernach führt eine Absenkung von k_1 zu einer Erhöhung der Auflösung. Das theoretische Minimum liegt bei 0,25, aktuelle Hochleistungssysteme erreichen derzeit einen Wert von bis zu 0,38.^[143] Weiterhin kann die Erhöhung der numerischen Apertur zu einer Verbesserung der Linienschärfe führen. Ist das Medium zwischen Linse und Fokus Luft, ist der theoretische Maximalwert 1, wird jedoch ein Immersionsmedium mit einem höheren Brechungsindex verwendet (z.B. Öl, Glycerin, Wasser), kann NA über den Wert von 1 hinausgehen. In dieser Arbeit wurde zum Beispiel ein Immersionsobjektiv verwendet, für welches ein Öl mit dem Brechungsindex 1,5 eingesetzt wurde. Die sich daraus ergebende numerische Apertur betrug 1,49.^[139] Letztendlich führen kleinere Wellenlängen auch zu kleineren Linienbreiten: Nachdem anfangs die verschiedenen Linien des Emissionsspektrums der Quecksilberdampflampe (434, 405 und 365 nm) für die Photolithographie genutzt wurden, kommt heutzutage hauptsächlich tiefes Ultraviolett-Licht (*engl.* Deep Ultraviolet, DUV) von Excimerlasern mit 248 nm (KrF-Excimerlaser) und 193 nm (ArF-Excimerlaser) zum Einsatz.^[144-146] Mit dieser sogenannten Excimerlaser-Lithographie ist es gelungen, Strukturen mit bis zu 45 nm Linienbreite herzustellen.^[147] Der Einsatz von Licht noch niedrigerer Wellenlängen ist geplant für das noch neue Verfahren der EUV-Lithographie (*engl.* Extreme Ultraviolet), bei dem Licht der Wellenlänge 13,5 nm eingesetzt werden soll. Dieses Licht wird von fast allen Materialien, also auch von Luft absorbiert, wodurch der Einsatz von Vakuumtechnik im Strahlengang notwendig wird.^[148] Auch die Verwendung von EUV mit den derzeit eingesetzten Photomasken ist aus diesem Grund problematisch: Typische Photomasken sind aus Glas hergestellt, welches mit einer strukturierten Chromschicht beschichtet ist. Eine solche Maske würde das EUV-Licht vollständig absorbieren. Das gleiche gilt für die üblichen Linsensysteme. Aus diesen Gründen wird die Lichtfokussierung über ein höchstreflektives Spiegelsystem erreicht und auch die Maske wird ein beschichteter Spiegel sein.^[149-150] Mit einer technisch ausgereiften Lösung für diese Anforderungen wird nicht vor 2019 gerechnet, dann wäre mittels dieser Technologie aber die Herstellung von Strukturgrößen unter 16 nm möglich.^[151]

Neben der maskenbasierten Photolithographie werden auch sogenannten maskenlose Techniken zur photochemischen Strukturierung von Oberflächen eingesetzt. Diese werden zum Beispiel verwendet, um eben jene Photomasken herzustellen, die in den lithographischen Prozessen benutzt werden. Die heutzutage gängigste Methode ist die Elektronenstrahlolithographie, bei der mit Energien zwischen 10 eV und 100 keV direkt „geschrieben“ werden kann.^[152-153] Obwohl Strukturen mit sehr hoher Auflösung erhalten werden können, ist ein Nachteil dieser Technik ihre geringe Geschwindigkeit. Techniken, die parallelisiertes Schreiben mit mehreren Elektronenstrahlen ermöglichen, sind in der Entwicklung, jedoch aufgrund der Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Strahlen nicht trivial zu realisieren. Eine einfachere Form der maskenlosen Lithographie stellt daher das direkte Laserschreiben (*engl.* Direct Laser Writing oder Direct Laser Lithography) dar.^[154-156] Diese Methode zeichnet sich durch ihre hohe Flexibilität und das vergleichsweise kostengünstige Equipment aus. Allerdings ist die minimal erreichbare Linienbreite beugungsbegrenzt, wodurch minimal Linienbreiten um 100 nm mit Excimerlasern erhalten werden können. Eine Methode, die eher zur lokalen Behebung von Defekten und Unebenheiten in lithographischen Strukturen denn zur Strukturierung selbst genutzt wird, sind sogenannte Focused Ion Beam-Systeme (FIB, *engl.* Fokussierter Ionenstrahl, FIB).^[157-158]

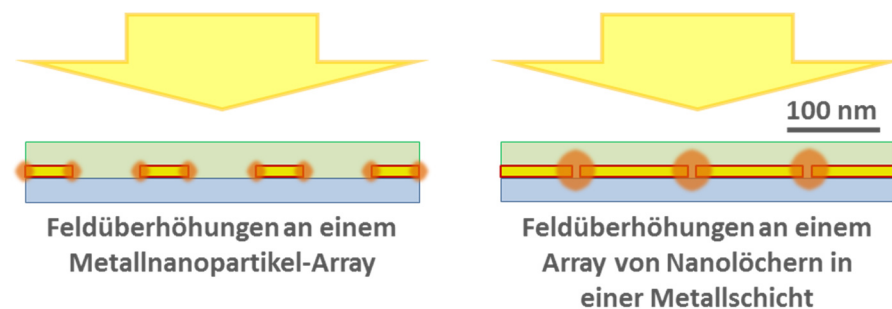
Zusammenfassend ist festzustellen, dass maskenlose Techniken wie Elektronenstrahlolithographie zwar die Möglichkeit bieten, sehr kleine Strukturen in Nanometerbereich mit hoher Variabilität herzustellen, der Durchsatz hierbei allerdings vergleichsweise klein ist, was diese Techniken teuer macht. Hier liegt momentan noch der große Vorteil von maskenbasierten photolithographischen Techniken, die zwar durch die eingesetzten Wellenlängen und Masken in der Auflösung nach unten hin limitiert sind, jedoch durch ihren hohen Durchsatz sehr kosteneffizient sind. Nachteilig ist, dass für jede neue Struktur, die geschrieben werden soll, eine neue Maske erstellt werden muss.

2.5 NANOLITHOGRAPHISCHE STRUKTURIERUNG MITTELS PLASMONISCHER EFFEKTE AN METALLNANOSTRUKTUREN

Der Wunsch nach photochemischer Strukturierung dünner organischer Schichten unterhalb der Beugungslimitierung (siehe *Critical Dimension CD*, Kapitel 2.4) von standardmäßig eingesetzten Lasern hat in den letzten zehn Jahren zur Entwicklung der sogenannten *Plasmonischen Nanolithographie* und Varianten dieser geführt.^[159-160] Bei dieser Technik werden dünne Schichten eines Photoresists auf eine nanostrukturierte Metallschicht bzw. ein Array von Metallnanopartikeln aufgetragen und anschließend

bestrahlt. Die Strukturierung wird dabei durch Effekte erzielt, die in Bereichen starker elektrischer Feldüberhöhung an den Oberflächen metallischen Nanostrukturen auftreten. Da diese elektrischen Felder mit der Entfernung von der Oberfläche exponentiell abfallen, können sehr kleine Bereiche verändert und Strukturen unterhalb der *Critical Dimension* erzeugt werden. Die geeignete Wahl von Form und Anordnung der Nanopartikel erzeugt dabei die gewünschte Struktur. Die hierbei genutzten Strukturen sind entweder periodische Anordnungen von Nanopartikeln oder periodische Anordnungen von nanoskaligen Löchern in einer Metallschicht. Zur Veranschaulichung ist dieses Prinzip in Schema 15 dargestellt. Als gängige Materialien werden Gold, Silber und Aluminium verwendet, letzteres vor allem dann, wenn das Licht von Quecksilberdampflampen eingesetzt wird, da dieses Material hier die besten Effekte zeigt.

Srituravanich et al. publizierten 2004 mehrere Fachartikel zum Thema Plasmonische Nanolithographie, in der sie diese neuartige Technik an einem Array aus Nanolöchern beschrieben. Sie beschichteten sowohl eine mittels FIB perforierte dünne Aluminiumschicht^[161] als auch eine perforierte dünne Silberschicht^[162] mit einem Photoresist. In beiden Fällen gelang es der Gruppe, regelmäßige Strukturen im Photoresist zu erzeugen, deren Linienbreiten deutlich kleiner als 100 nm waren. Im Jahr darauf simulierten Liu et al. in einem theoretischen Ansatz die Feldverteilung um verschiedene Anordnungen von Metallnanopartikeln und -löchern und stellen Überlegungen zu deren Auflösungsvermögen bei Photoreaktionen an. Sie postulierten, dass die minimal erreichbaren Strukturgrößen weit unter der Beugungsbrenzung des eingesetzten Lichts bei etwa 30 bis 40 nm liegen sollten.^[163]



Schema 15: Schematische Darstellung der lokalen Feldüberhöhungen an Metallnanopartikeln bzw. Nanolöchern in Metallschichten. An den hellbraun markierten Stellen können lokal plasmonengestützt chemische Reaktion im Photoresist ausgelöst werden.

Shao et al. publizierten 2006 eine weitergehende Methode der plasmonischen Nanolithographie, die sogenannte Oberflächenplasmon-gestützte 3D-Nanolithographie (3D-SPAN, *engl.* Surface-Plasmon-Assisted Three-Dimensional Nanolithography), mit der sie

dreidimensionale Strukturen in Photolacke schreiben konnten. Hierfür wurden die optischen Nahfeld-Interferenzmuster von Oberflächenplasmonen einer SPAN-Maske aus Aluminium mit UV-Licht (365 nm) bestrahlt, wodurch im darüberliegenden Photolacksystem geordnete dreidimensionale Gitterstrukturen gebildet wurden.^[164] Auch König et al. publizierten 2012 mehrere Fachartikel über die Strukturierung von photoreaktiven Polymeren auf plasmonischen Metallstrukturen. Zum einen verglichen sie den Einfluss von Gold- und Silbernanoantennen auf die Strukturierung der Polymerfilme, wobei sie zu dem Schluss kamen, dass Silber als Material für diese Reaktion geeigneter sei.^[165] Daraufhin nutzten sie eine Silberschicht mit einer Anordnung von Nanoschlitzten für folgende Reaktionen: Die topographischen Veränderungen der Oberfläche nach Bestrahlung waren daraufhin dreimal kleiner als die mögliche beugungslimitierte Auflösung, die durch das eingestrahlte Licht möglich gewesen wäre. Die gebildete Struktur entsprach außerdem den Interferenzpattern der Oberflächenplasmonen zweier benachbarter Schlitzte.^[166] Interessanterweise wurde in allen Arbeiten von König und Mitarbeitern ein azobenzehaltiges Copolymer als photoreaktives Material eingesetzt anstatt eines klassischen vernetzenden Resists. Die hier erhaltenen Strukturen waren also mittels AFM detektierbare topographische Veränderungen der Schicht, verursacht durch die *cis-trans*-Isomerisierung der Azobenzeneinheiten.^[165-166]

Mit Arrays von Silbernanopartikeln (AgNPs) arbeiteten 2007 Ibn El Ahrach et al., als sie die lokal hoch aufgelöste Photopolymerisation eines Resists durch die Nahfeldüberhöhung an den AgNPs auslösten, die nahe ihrer Plasmonenresonanz angeregt wurden. Verfolgt wurde die Änderung des Brechungsindex über die Veränderung des Peaks der Plasmonenresonanz.^[167] Ebenfalls mit Metallnanopartikeln, in diesem Fall aber mit Goldnanostäbchen arbeiteten Deeb et al. 2010: Sie betteten diese Strukturen in einen positiven Photolack ein und bestrahlten diesen mit Licht einer Wellenlänge von 532 nm. Nach Entwicklung des Lackes zeigte sich mit rasterelektronenmikroskopischen Messungen, dass eine Photopolymerisation im Nahfeld der Partikel stattgefunden hatte. Die Verteilung des ausgehärteten Photolackes an der Oberfläche der Stäbchen entsprach dem Muster der für diese Partikelgeometrie zu erwartenden Verteilungen der durch die Oberflächenplasmonen verursachten Feldüberhöhungen.^[168] Ueno und Mitarbeiter betteten 2010 analog Goldnanoblockpaare (80x80 nm²), die voneinander durch einen nanometerkleinen Spalt (~10 nm) getrennt waren, in einen Positiv- bzw. einen Negativlack ein. Auf diese Weise erhielten sie nach Bestrahlung mit 800-nm-Licht entweder Nanolöcher nach Entwicklung des Positivlackes bzw. kleine Polymerstrukturen nach Entwicklung des Negativlackes im Größenbereich. Die Strukturgrößen lagen jeweils im Bereich von ca. 40 nm.^[169]

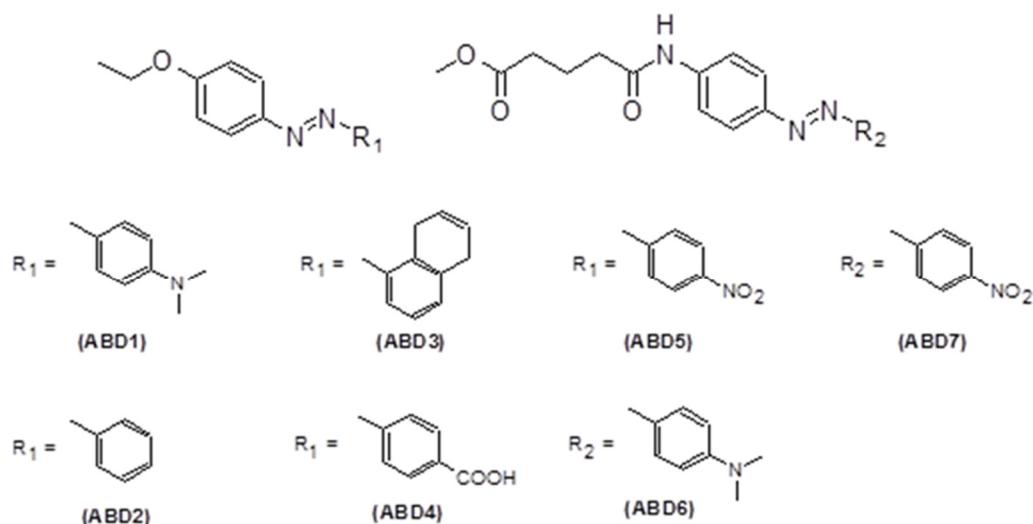
3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

3.1 AZOBENZENHALTIGE POLYMERE

Als einfaches Modellsystem für eine Photoreaktion in dünnen Schichten sollten azobenzehaltige Polymere synthetisiert und charakterisiert werden. Die bei Bestrahlung von Azobenzeh-Derivaten stattfindende reversible *trans-cis*-Isomerisierung ist eine der am intensivsten untersuchten Photoreaktionen überhaupt.^[25, 28-30, 32-33, 37-38, 63, 170-175] Ziel in dieser Arbeit war es, diese zuverlässige Reaktion als Modellreaktion für die Auslösung photochemischer Reaktionen durch SHG an Gold-Nanopartikeln zu nutzen. Dazu mussten zuerst Azobenzenderivate synthetisiert werden, die durch Einführung von entsprechenden Substituenten ein geeignetes Absorptionsmaximum für die SHG des Titan-Saphir-Lasers (Ti:Sa-Laser) aufwiesen. Gleichzeitig musste sichergestellt werden, dass die thermische Rückisomerisierung durch das Substitutionsmuster nicht zu stark begünstigt wird. Zum zweiten sollten geeignete Azobenzenderivate kovalent an eine Polymethacrylatmatrix gebunden werden um eine spätere Entmischung von Polymer und Chromophor in den zu präparierenden dünnen Schichten zu verhindern. Anschließend wurde die Isomerisationskinetik der Derivate abhängig von Substituentenmuster und Matrixeffekten (Lösung, Einmischung in PMMA, kovalente Anbindung an eine Polymermatrix) mittels UV-Vis-Spektroskopie untersucht werden. Ein Großteil dieser synthetischen und analytischen Arbeiten wurde schon in einem Fachartikel publiziert.^[24] Letztendlich sollten dünne azobenzehaltige Polymerschichten (~100 nm) auf verschiedenen Substraten (Glas, LiNbO₃, Fischer Pattern^[21]) hergestellt, mit gepulstem Laserlicht der Zentralfrequenz 800 nm bestrahlt und die Effekte der Bestrahlung detailliert charakterisiert werden. Die Detektion der *trans-cis*-Isomerisierung sollte im µm-Maßstab über Absorptionsmessungen geschehen, im nm-Maßstab dann über PFM (Piezoresponse Force Microscopy).^[176]

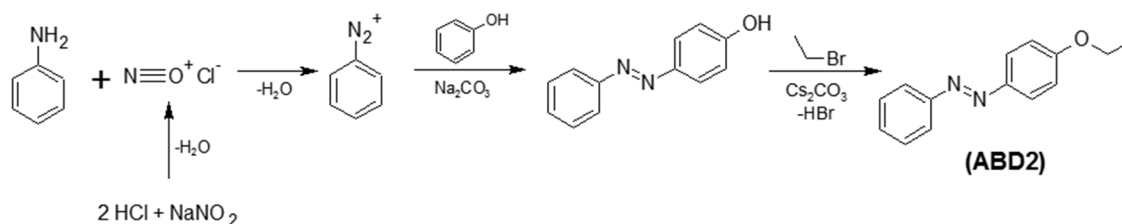
3.1.1 Synthese niedermolekularer Azobenzeh-Derivate

Zu Beginn der Arbeit wurde der Einfluss der Azobenzehsubstituenten auf die Absorptionswellenlänge, sowie auf die Kinetik der thermischen *cis-trans*-Isomerisierung systematisch untersucht. Dazu wurden verschiedene Azobenzenderivate mit unterschiedlich stark elektronenziehenden und -schiebenden Gruppen synthetisiert.

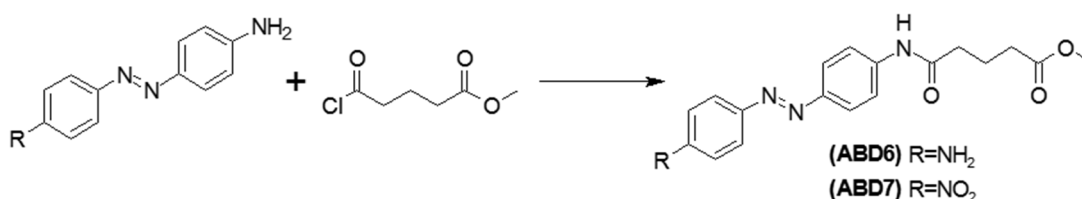


Schema 16: Überblick über die synthetisierten Azobenzenderivate.

Alle in Schema 16 gezeigten Azobenzenderivate wurden, wenn nicht käuflich erhältlich, über die klassische Azokupplung synthetisiert und anschließend mit Ethylbromid verethert (Substanzen **(ABD1)-(ABD5)**, exemplarisch Schema 17) oder mit einem Säurechlorid amidiert (Substanzen **(ABD6)-(ABD7)**, Schema 18).



Schema 17: Reaktionsschema für die Azokupplung zwischen Anilin und Phenol mit anschließender Veretherung der phenolischen Hydroxygruppe.



Schema 18: Reaktionsschema zur Reaktion eines aminosubstituierten Azobenzenderivats mit einem Säurechlorid.

Die erhaltenen Substanzen wurden in guten Ausbeuten erhalten (ca. 50-90 %) und vollständig mit ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert (siehe Experimentaltteil - Kapitel 5.4.1.1). Die photochemischen Eigenschaften wie die Wellenlänge λ_{max} des Absorptionsmaximums, die Absorption A und der Extinktionskoeffizient ϵ bei dieser Wellenlänge sind in Tabelle 1 zusammen gefasst. Der Koeffizient ϵ wurde über das Lambert-Beer'sche Gesetz berechnet:

$$\varepsilon = \frac{A}{cd}$$

Weiterhin sind in der Tabelle die Werte für A und ε der Substanzen bei 400 nm gegeben, da diese Werte für die späteren Versuche mit dem fs-gepulsten Ti:Sa-Laser wichtig sind. Dieser emittiert Licht der Wellenlänge 800 nm, für das alle synthetisierten Azobenzenderivate transparent sind. Da allerdings die zweite Harmonische dieser Wellenlänge für die Auslösung von Photoreaktionen genutzt werden soll, sind die optischen Eigenschaften der Chromophore bei 400 nm in dieser Arbeit von Interesse. Im Vergleich dazu sind außerdem A und ε für unsubstituiertes Azobenzol (AB) angegeben. Es ist gut zu erkennen, dass das Absorptionsmaximum der Derivate gegenüber AB unabhängig von der Art des Substituenten immer zu größeren Wellenlängen verschoben ist. Dementsprechend hat das unsubstituierte AB bei 400 nm auch den mit Abstand niedrigsten Extinktionskoeffizienten.

Tabelle 1: Übersicht über Absorptionsmaxima λ_{\max} , Absorptionen bei λ_{\max} und 400 nm und Extinktionskoeffizienten der synthetisierten Azobenzenderivate in THF-Lösung. Die Schichtdicke d der Küvette betrug bei allen Messungen bei 1 cm.

	c [mol/l]	λ_{\max} [nm]	A @ λ_{\max}	ε @λ_{\max} [$\frac{L}{mol \times cm}$]	A @400nm	ε @400nm [$\frac{L}{mol \times cm}$]
AB	$5 \cdot 10^{-5}$	319	0,8413	16.800	0,0123	250
(ABD1)	$5 \cdot 10^{-5}$	407	0,7999	16.000	0,7705	15.400
(ABD2)	$2 \cdot 10^{-5}$	350	0,5480	27.400	0,0294	1.400
(ABD3)	$5 \cdot 10^{-5}$	382	1,0210	20.400	0,8160	16.300
(ABD4)	$2 \cdot 10^{-5}$	351	0,7874	31.500	0,0834	3.300
(ABD5)	$2 \cdot 10^{-5}$	378	0,4747	23.700	0,3404	17.000
(ABD6)	$2 \cdot 10^{-5}$	416	0,4991	24.900	0,4385	21.900
(ABD7)	$2 \cdot 10^{-5}$	385	0,4967	24.800	0,4447	22.200

Die weiteren photochemischen Eigenschaften wie die Kinetik der thermischen *cis-trans*-Isomerisierung werden in Kapitel 3.1.3 beschrieben.

Die thermischen Untersuchungen an den Derivaten **(ABD1)**-**(ABD3)** und **(ABD5)**, die auch kovalent an eine Polymermatrix gebunden werden sollten, ergaben ähnliche Resultate. Bei allen Substanzen ist zu beobachten, dass im Temperaturbereich zwischen 200 und 260 °C (Tabelle 2) ein vollständiger Masseverlust der Moleküle stattfindet (siehe Abbildung 7). Allerdings ist zu beachten, dass die Messung im Stickstoffstrom

stattfand. Daher scheint es unwahrscheinlich, dass sich die Moleküle vollständig zersetzen, da kein carbonisierter Rückstand der Derivate zu finden ist. Da reines Azobenzol einen Siedepunkt von 293 °C aufweist, bei dem es unzersetzt verdampft^[177], liegt die Vermutung nahe, dass die hier untersuchten Moleküle dieses Verhalten ebenfalls zeigen. Ein weiterer Hinweis ist, dass in der DSC-Messung ein stark endothermer Wärmefluss ab 130-150 °C, je nach Derivat, detektiert wird, was etwa dem Ansatzpunkt der vermeintlichen Zersetzung in der TGA entspricht. Ein solcher endothermer Wärmefluss ist auch typisch für Phasenübergänge. Da allerdings eventuell auftretende Abbauprodukte Siedetemperaturen weit unter 200 °C aufweisen, (z.B. Benzen 80 °C, Phenol 182 °C), würden diese während der Messung sofort verdampfen. Insofern kann nicht definitiv zwischen einer Zersetzung und einer Verdampfung unterschieden werden.

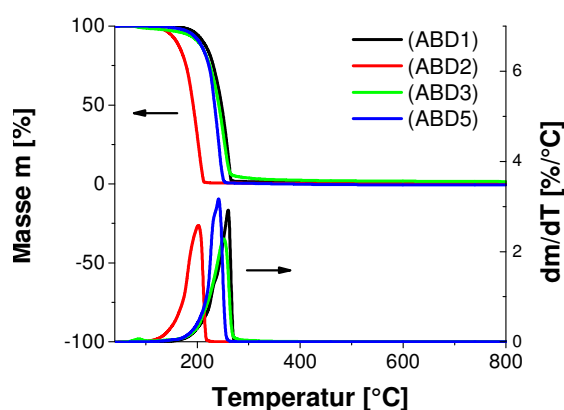


Abbildung 7: Masseverlust und differentieller Masseverlust der Azobenzenderivate (ABD1)-(ABD3) und (ABD5) in Abhängigkeit von der Temperatur.

Aufgrund der Beobachtungen in der TGA-Analyse wurden die DSC-Messungen daraufhin nur im Temperaturbereich bis 120 °C durchgeführt, um Fehler in der Berechnung des Wärmeflusses durch Masseverlust zu verhindern. Aus den Kurven, die für das 1. Aufheizen erhalten wurden, konnten die Schmelztemperaturen der Substanzen bestimmt werden (Abbildung 8, Tabelle 2). Normalerweise werden zwar die Kurven des 2. Heizzyklus zur Auswertung verwendet. Allerdings konnten diese nicht ausgewertet werden, da beim Abkühlen nach dem ersten Aufheizen nur **(ABD2)** auskristallisierte (exothermer Peak bei 23 °C, siehe Abbildung 9). Alle anderen Substanzen kristallisierten beim Abkühlen nicht wieder aus und wurden als amorphe Feststoffe wieder erhitzt, die keinen detektierbaren Schmelzpunkt aufwiesen. Da für Produkt **(ABD2)** allerdings in beiden Heizzyklen der Wert von 76 °C für die Schmelztemperatur gefunden wurde, kann davon ausgegangen werden, dass die Werte aus dem 1. Heizzyklus den wahren Werten sehr ähnlich sind.

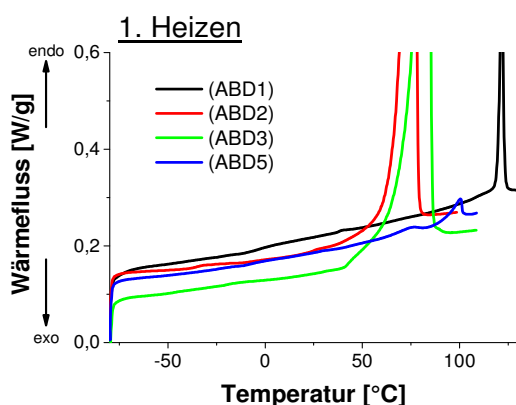


Abbildung 8: DSC-Kurven des ersten Aufheizens von **(ABD1-3)** und **(ABD5)**.

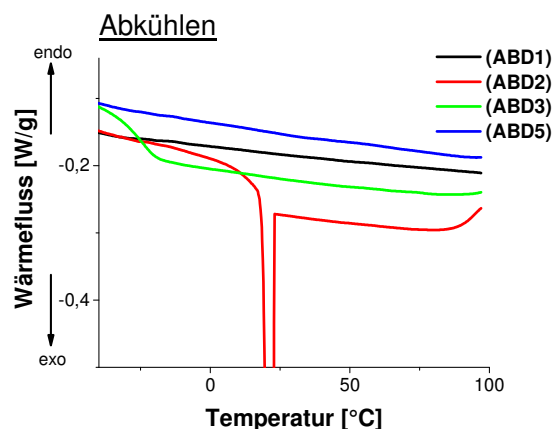


Abbildung 9: DSC-Abkühlkurven von **(ABD1-3)** und **(ABD5)** nach dem 1. Heizzyklus.

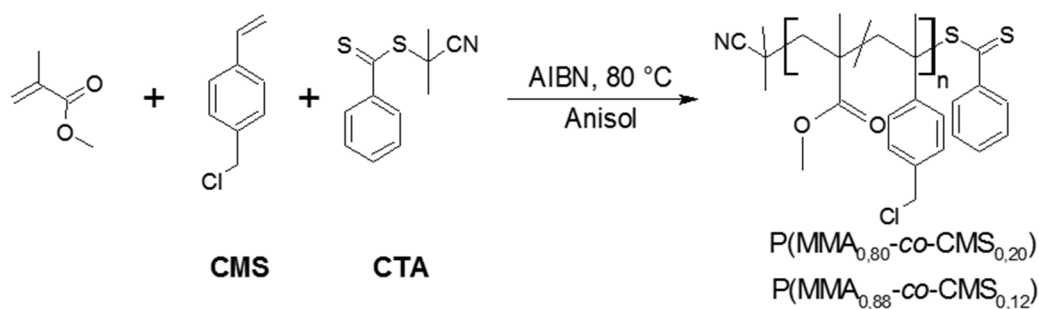
Die Ergebnisse der thermischen Analyse sind zusammenfassend in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Übersicht über Schmelzpunkte T_m (aus DSC) und maximale Abbaustufen T_b (aus TGA) der Azobenzenderivate.

	T_m [°C]	T_b [°C]
(ABD1)	122	260
(ABD2)	76	202
(ABD3)	84	252
(ABD5)	76	242

3.1.2 Anbindung an Polymermatrix

Wie schon im vorherigen Kapitel erwähnt, wurden die Chromophore **(ABD1)-(ABD3)** und **(ABD5)** auch kovalent an eine Polymermatrix gebunden. Um bei den späteren kinetischen Untersuchungen einen Einfluss der Struktur des Polymerrückgrats und damit Unterschiede in der Glasübergangstemperatur T_g , der Kristallinität u.ä. auszuschließen, sollten die Chromophore polymeranalog in ein einziges gut definiertes Polymer eingeführt werden. Als Polymersystem wurde ein PMMA-Copolymer gewählt, da dieses im nahen UV-Bereich, der für die Untersuchungen von Interesse war, keine Absorption zeigte. Um eine möglichst definierte Kettenstruktur zu erhalten, wurden Methylmethacrylat (MMA) und Chloromethylstyrol (CMS) mittels einer kontrolliert radikalischen Copolymerisation, der Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerisation (RAFT-Polymerisation)^[178-180] polymerisiert.



Schema 19: RAFT-Polymerisation von MMA und CMS.

Es wurden verschiedene Polymere mit unterschiedlichem Gehalt an CMS synthetisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt. Die Auswertung der ^1H -NMR-Spektren der Polymere ergab durchweg ein erhöhtes Verhältnis von CMS zu MMA in der Kette im Vergleich zu dem vorher in der Reaktionsmischung eingesetzten (z.B. 20 % CMS in Kette bei 10 % CMS in Reaktionsmischung, Abbildung 10, zweiter Eintrag in Tabelle 3). Die freie radikalische Copolymerisation (60 °C, in Masse) von MMA mit Styren wurde in der Literatur kinetisch untersucht und die Copolymerisationsparameter bestimmt.^[181] Diese zeigen eine statistische azeotrope Copolymerisation an, bei der Styren bei Konzentrationen von unter etwa 70 % in der Reaktionsmischung bevorzugt in die Kette eingebaut wird. Zwar wurde im Rahmen dieser Arbeit keine kinetische Untersuchung des Systems CMS/MMA durchgeführt, jedoch gibt es beim Vergleich der Literatur zu System Styrol/MMA mit den erhaltenen Ergebnissen für CMS/MMA Hinweise auf einen ähnlichen Verlauf der Polymerisation vor allem bei höheren Polymerisationstemperaturen (hier: 80 °C, erster bis dritter Eintrag in Tabelle 3). Eine Polymerisation bei 70 °C ergab einen annähernd statistischen CMS-Einbau in die Kette, der dem Ausgangsverhältnis in der Polymerisationsmischung besser entsprach.

Tabelle 3: Ergebnisse der RAFT-Polymerisation von MMA und CMS bei 80 °C in Anisol.

[Mon]/[CTA]/[AIBN] = 195/1/0,1. Die molaren Massen wurden per GPC mit MALS-Detektor und ohne linearem Fit erhalten.

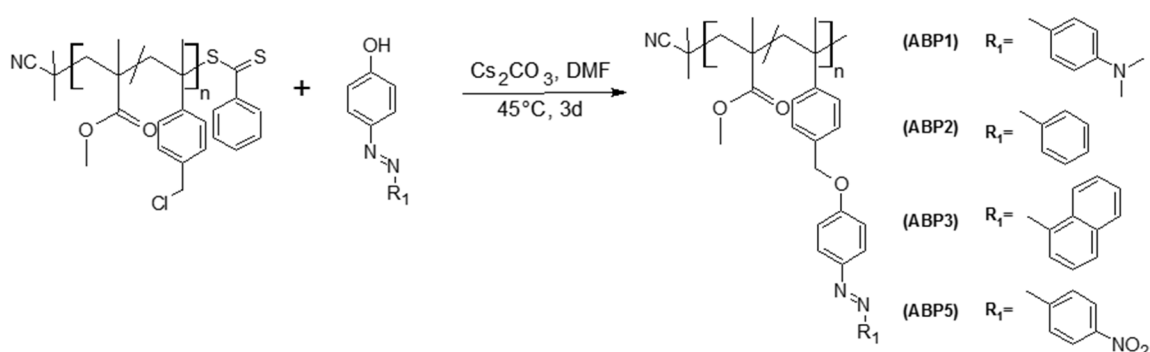
	$\left[\frac{n_{\text{MMA}}}{n_{\text{CMS}}}\right]_{\text{Ziel}}$	$\left[\frac{n_{\text{MMA}}}{n_{\text{CMS}}}\right]_{\text{NMR}}$	Umsatz [%]	$M_{n,\text{th.}}$ [g/mol]	$M_{n,\text{GPC}}$ [g/mol]	$\bar{\Phi}$
P(MMA_{0,88}-co-CMS_{0,12})	95/5	88/12	36	7.400	10.300	1,14
P(MMA_{0,80}-co-CMS_{0,20})	90/10	80/20	29	6.200	8900	1,12
P(MMA_{0,31}-co-CMS_{0,69})	75/25	31/69	21	5.700	6.000	1,43
P(MMA_{0,43}-co-CMS_{0,57})*	50/50	43/57	19	5.600	11.000	1,09

* Polymerisation bei 70 °C über 19 h.

Die per GPC mit MALS-Detektor (Multi Angle Light Scattering) bestimmten molaren Massen M_n unterscheiden sich von den theoretisch erwarteten molaren Massen $M_{n,\text{th.}}$.

Jene wurden über das Verhältnis von Monomer zu Kettentransferreagenz (Chain Transfer Agent, CTA) unter Berücksichtigung des Umsatzes errechnet. Diese Abweichung ist sehr wahrscheinlich das Ergebnis unvollständiger Initiatorreaktion. Trotz allem war die Dispersität \bar{M}_w/\bar{M}_n der erhaltenen Polymere klein genug (1.09 bis 1.43, siehe Tabelle 3).

Im darauf folgenden Schritt wurden die Phenolderivate der Chromophore **(ABD1)**-**(ABD3)** und **(ABD5)** in das Copolymer eingebracht. Die Veretherung fand in Gegenwart von Cs_2CO_3 bei 45 °C in DMF statt (Schema 20) und ergab für alle vier Derivate Funktionalisierungsgrade von > 99 % der Benzylchloridgruppen (Abbildung 10). Die Ergebnisse der GPC-Messungen dieses Reaktionsschrittes sind in Tabelle 4 zusammen gefasst.



Schema 20: Kovalente Anbindung der Azobenzenderivate an die Polymermatrix durch Veretherung.

Der Anstieg der molaren Masse der erhaltenen Polymere korrespondiert im Vergleich zu den Ausgangspolymeren relativ gut mit den theoretisch berechneten Werten. Letztere basieren auf der real gemessenen Molmasse des jeweiligen Ausgangspolymers P(MMA-*co*-CMS) und unter der Annahme, dass 100 % der Benzylchlorideinheiten umgesetzt wurden. Der Anstieg der Molmasse fällt trotzdem etwas höher aus als erwartet. Der Grund hierfür könnte die Kopplung der Polymerketten über die Endgruppe sein: Die NMR-Messungen zeigen, dass die Dithioester-Endgruppe unter den angewendeten basischen Bedingungen instabil ist. Ihre Zersetzung führt vermutlich zur Bildung von Sulfidgruppen am Kettenende, die Disulfidbrücken miteinander ausbilden und damit zur Verknüpfung zweier Polymerketten führen können. Eine solche Reaktion würde natürlich zum beobachteten Anstieg der Molmasse führen. Diese Theorie wird durch die erhöhte Dispersität \bar{M}_w/\bar{M}_n der erhaltenen Polymere erhärtet, welche mit 1,20 und 1,36 deutlich über der des Ausgangsmaterials lag (Tabelle 4, Abbildung 11).

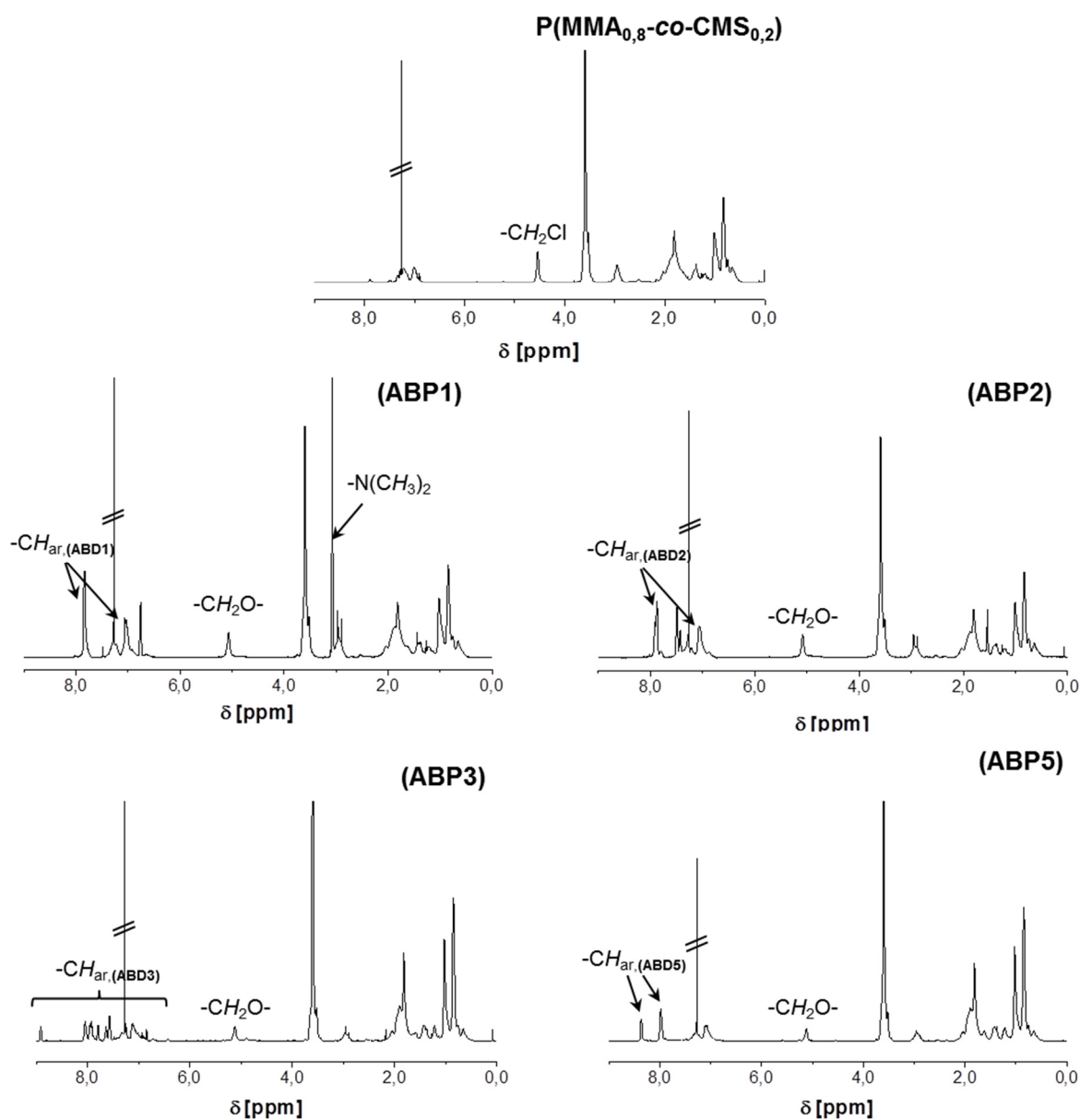


Abbildung 10: ^1H -NMR-Spektren in CDCl_3 von $\text{P}(\text{MMA}_{0,8}\text{-co-CMS}_{0,2})$ und **(ABP1)** bis **(ABP3)** und **(ABP5)** im Vergleich.

Tabelle 4: Ergebnisse der GPC-Messungen (MALS-Detektor und linearer Fit) der azobenzehaltigen Polymere (ABP) und Vergleich mit theoretischen Werten.

Ausgangspolymer		$M_{n,\text{th.}}^*$ [g/mol]	$M_{n,\text{GPC}}$ [g/mol]	\bar{D}
(ABP1)	$\text{P}(\text{MMA}_{0,8}\text{-co-CMS}_{0,2})$	14.000	16.000	1,36
(ABP2)	$\text{P}(\text{MMA}_{0,8}\text{-co-CMS}_{0,2})$	13.200	16.200	1,26
(ABP3)	$\text{P}(\text{MMA}_{0,8}\text{-co-CMS}_{0,2})$	14.100	17.400	1,22
(ABP5)	$\text{P}(\text{MMA}_{0,88}\text{-co-CMS}_{0,12})$	13.500	19.200	1,20

* basierend auf den reell erhaltenen Molmassen der Ausgangspolymere.

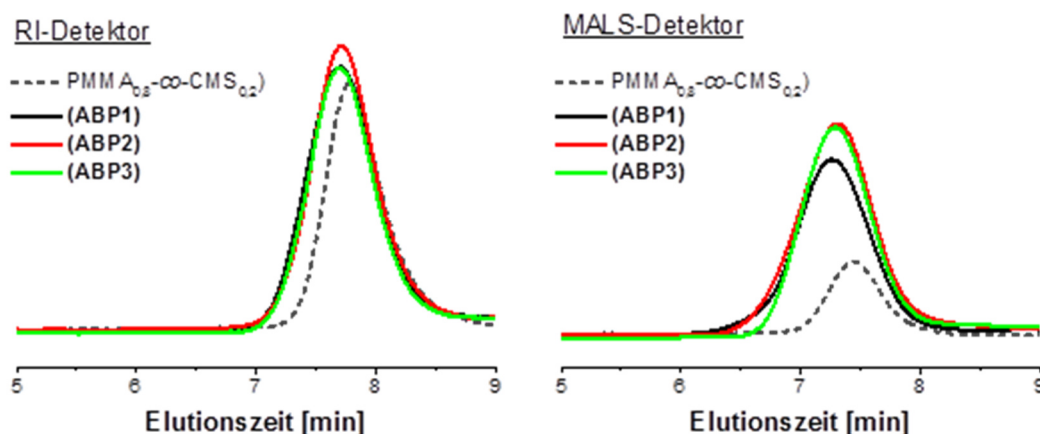


Abbildung 11: Die GPC-Kurven von $P(MMA_{0,8}\text{-}co\text{-}CMS_{0,2})$ und den azobenzehaltigen Polymeren **(ABP1)** bis **(ABP3)**. Links: RI-Detektor-Signale; rechts: MALS-Detektor-Signale.

Auch an den Azopolymeren wurden thermische Analysen durchgeführt. Die DSC-Messungen ergaben Glastemperaturen T_g zwischen 110 und 120 °C, welche damit 7 bis 20 K über denen der Ausgangspolymere lagen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und Abbildung 12 zusammengetragen. In der Abbildung ist zusätzlich für alle Kurven ein Knick im Wärmefluss bei etwa 35 bis 40 °C zu beobachten, der für die Precursorpolymere nicht detektiert wurde. Dieser könnte in Zusammenhang mit dem Übergang von einem geordneten zu einem ungeordneten Zustand stehen, wie er zum Beispiel beim Aufschmelzen von Domänen mit π - π -gestackten Azobenzene-Seitenketten auftritt. Solche Domänen können sich trotz der kovalenten Anbindung der Azobenzene an das Polymerrückgrat möglicherweise noch immer ausbilden. Für diese These spricht zudem, dass alle Übergänge etwa am gleichen Punkt auftreten (die Geometrie der Azobenzenderivate unterscheidet sich kaum) und dass auch in den niedermolekularen Azobenzverbindungen (siehe Kapitel 3.1.1) in diesem Bereich Signale zu beobachten waren. Allerdings waren diese nur schwach ausgeprägt und teilweise auch exotherm.

Tabelle 5: Glastemperaturen und Δc_p -Werte für die azobenzehaltigen Polymere und die dazugehörigen Ausgangspolymere.

	$P(MMA_{0,80}\text{-}co\text{-}CMS_{0,20})$	(ABP1)	(ABP2)	(ABP3)	$P(MMA_{0,80}\text{-}co\text{-}CMS_{0,20})$	(ABP5)
T_g [°C]	103	122	110	111	108	117
Δc_p [J/(gK)]	0,36	0,32	0,31	0,32	0,33	0,32

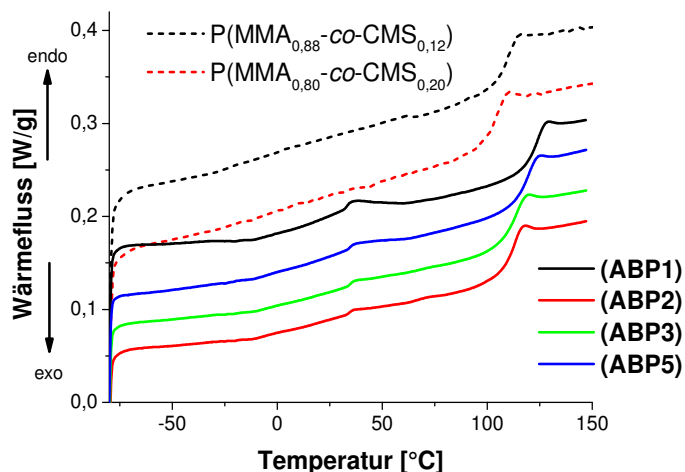


Abbildung 12: DSC-Kurven der azobenzenehaltigen Polymere **(ABP1)** bis **(ABP3)** und **(ABP5)** und der dazugehörigen Precursorpolymere.

3.1.3 Photochemische matrixabhängige Untersuchung der Isomerisationskinetik

Die synthetisierten Azobenzenderivate und die an die Polymere angebundenen Analoga sollten nun hinsichtlich der Isomerisationskinetik untersucht werden. Da die photochemische *trans-cis*-Isomerisierung für alle Reaktionen relativ schnell verlief (nach 5-20 min war das photochemische Gleichgewicht erreicht), sollte vor allem die Kinetik der thermischen *cis-trans*-Isomerisierung untersucht werden. Diese ist von besonderer Bedeutung für die folgenden Versuche, da sie das Zeitfenster bestimmen, in dem Messungen an bestrahlten Proben durchgeführt werden können.

Die frisch präparierten Lösungen und die dünnen Schichten der azobenzenehaltigen Derivate lagen bereits teilweise in einem photochemisch angeregten Zustand vor. Jener war bedingt durch die Synthesebedingungen der Derivate sowie der Probenherstellung bei Tageslicht. Um definierte und vergleichbare Anfangsbedingungen für alle Messungen herzustellen, wurden alle Lösungen zuerst mit monochromatischem Licht der Wellenlänge des jeweiligen Absorptionsmaximums λ_{max} bestrahlt bis ein photostationärer Zustand erreicht wurde, d.h. die Absorption nicht weiter abnahm. Daraufhin ließ man die Proben im Dunklen bei Raumtemperatur thermisch relaxieren, sodass im resultierenden thermischen Equilibrium die Konzentration des *trans*-Isomers maximal wurde. Die Maximierung zeigte sich im Vergleich zur frisch präparierten Lösung in einer höheren Absorbanz bei λ_{max} . Diese Konzentration ist definiert über die Gleichgewichtskonstante der thermischen *cis-trans*- und *trans-cis*-Isomerisierungen. Vermutlich ist die

Geschwindigkeit der thermischen *trans-cis*-Isomerisierung für die meisten hier gemessenen Derivate so klein, dass ein Verhältnis *trans/cis* von mehr als 99/1 angenommen werden kann. Da aber die Werte der Geschwindigkeitskonstanten nicht bekannt sind und für unterschiedliche Substitutionsmuster (z.B. sog. Push-Pull-Azobenzene) stark abweichen können, wurde eine solche Annahme in dieser Arbeit nicht getroffen.

Mit diesem so definierten Startpunkt bezüglich der UV-Absorption des Chromophors wurden die Lösungen bzw. dünnen Schichten ein zweites Mal bestrahlt bis wiederum ein photostationärer Zustand erreicht wurde. Der thermische Relaxationsprozess wurde durch Aufnahme von UV-Vis-Spektren in bestimmten Zeitabständen verfolgt, bis wiederum ein thermisches Equilibrium erreicht wurde.

Da die Isomerisationsreaktionen der Azobenzenderivate unimolekulare Prozesse sind, wurde zuerst untersucht, ob die Reaktionen einer Kinetik erster Ordnung folgen. Für Reaktionen dieser Art gilt

$$v = -\frac{dc}{dt} = k \cdot c.$$

Nach Trennung der Variablen und Integration ergibt sich hieraus

$$c_t = c_0 \cdot e^{-k \cdot t}.$$

Die Konzentration des Chromophors in Lösung ist nicht bekannt, hängt aber laut Lambert-Beer'schem Gesetz linear von der Absorbanz ab ($A = \epsilon c d$; c , ϵ und d sind konstant). Daher wurde diese als Messgröße für die kinetische Untersuchung herangezogen.

$$\frac{A(t)}{\epsilon d} = \frac{A(t_0)}{\epsilon d} \cdot e^{-k \cdot t}$$

$$A(t) = A(t_0) \cdot e^{-kt}$$

$$\ln A(t) = \ln A(t_0) - k \cdot t.$$

Der natürliche Logarithmus des Quotienten der Absorbanz wurde über der Zeit aufgetragen und es wurde geprüft, ob ein linearer Zusammenhang besteht (exemplarisch Abbildung 13). In diesem Fall könnten die Geschwindigkeiten der thermischen Rückreaktionen über die Halbwertszeit dieser verglichen werden.

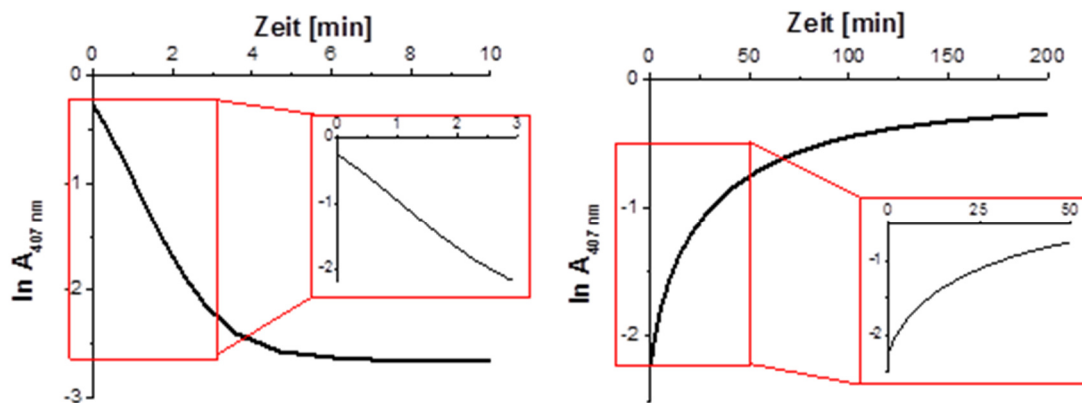


Abbildung 13: Natürlich logarithmische Auftragung der Absorbanz über der Zeit während der photochemischen *trans-cis*-Isomerisierung (links) und der thermischen *cis-trans*-Isomerisierung (rechts) von **(ABD1)** in THF-Lösung.

Für die THF-Lösung des Chromophors **(ABD1)** wurde gefunden, dass es einen linearen Zusammenhang zwischen $\ln A(t)$ und der Zeit für die Anfangszeit der photochemischen *trans-cis*-Isomerisierung gibt (Abbildung 13, links). Mit Fortschreiten der Reaktion treten allerdings deutliche Abweichungen von der Linearität auf. Der Grund hierfür liegt vermutlich in der Überlagerung der UV-Vis-Spektren von Edukt und Produkt, die anfangs bei hohen Konzentrationen des *trans*-Isomers nicht ins Gewicht fällt, allerdings an Einfluss gewinnt, sobald die Konzentrationen der beiden Spezies in der gleichen Größenordnung liegen. Das führt dazu, dass die aufgenommenen Spektren nicht mehr für die kinetische Auswertung bezüglich einer einzelnen Komponente genutzt werden können. Außerdem führt jetzt ein teils nicht zu vernachlässigender Anteil des vom *cis*-Isomer absorbierten Lichts zur photochemischen Rückreaktion desselben. Weiterhin nimmt mit fortschreitender Reaktion (und damit höherer Konzentration des *cis*-Isomers) der Einfluss der thermischen Rückisomerisierung zu. Dies alles führt zur Einstellung eines photochemischen Gleichgewichts und damit dem Abflachen der oben gezeigten Kurve.

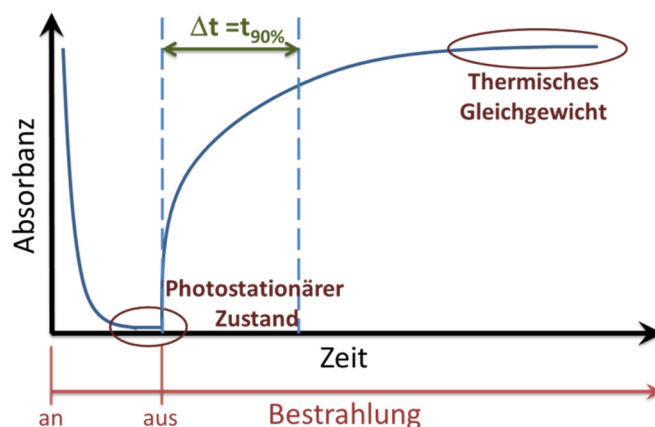
Für die thermische Rückreaktion in THF-Lösung wird der oben beschriebene lineare Zusammenhang allerdings in keinem Zeitraum der Reaktion gefunden (Abbildung 13, rechts). Für den Beginn der Reaktion ist der Grund dafür in den eben diskutierten Phänomenen zu suchen und dort vor allem darin, dass für die thermische *cis-trans*-Isomerisierung gerade zu Beginn der Reaktion die Konzentration der beiden Isomere in der gleichen Größenordnung liegt. Zum Ende der Reaktion wiederum sollte dieser Einfluss wieder verschwinden und eine Kinetik erster Ordnung in den Daten sichtbar werden. Dies ist jedoch nicht der Fall. Dies gibt Anlass zur Vermutung, dass die

thermische *cis-trans*-Isomerisierung über einen Übergangszustand verläuft, dessen Bildung oder Zerfall langsam ablaufen, wodurch es wiederum zu einer komplexen Überlagerung diverser Reaktionskinetiken kommt. Bildung und Zerfall eines Übergangszustandes treten sicherlich auch bei der photochemischen *trans-cis*-Isomerisierung auf. Im Gegensatz zur thermischen Rückreaktion ist jedoch zu vermuten, dass hier der photochemisch angeregte Zustand schneller gebildet wird bzw. zerfällt und damit in der Gesamtkinetik nicht beobachtet wird.

Diese Untersuchungen wurden ebenfalls durchgeführt für THF-Lösungen der anderen Chromophore (**ABD2-ABD7**). Für Derivate, die Ethergruppen trugen, wurde das gleiche Verhalten wie für (**ABD1**) beobachtet. Für die beiden amidhaltigen Moleküle konnte auch für die photochemische Reaktion kein Zeitraum gefunden werden, in der ein linearer Zusammenhang bestand. Der Grund hierfür könnte der stärkere elektronische Einfluss des Amid-Substituenten auf das aromatische Ringsystem sein, was in einen anderen Übergangszustand resultieren könnte, der langsamer entsteht oder zerfällt. Denkbar ist außerdem, dass eine schnelle thermische Rückisomerisierung schon frühzeitig während der Bestrahlung an Gewicht gewinnt. Hierfür spricht zum Beispiel die hohe Geschwindigkeit der *cis-trans*-Isomerisierung wie sie bei (**ABD6**) beobachtet und später in diesem Kapitel diskutiert werden wird.

Die obigen Untersuchungen wurden auch für feste Lösungen der Chromophore in PMMA, sowie für die kovalent an eine Polymermatrix gebundenen Chromophore durchgeführt ((**ABP1-3**) und (**ABP5**)). Auch hier wurde in keinem der Reaktionsverläufe ein linearer Zusammenhang zwischen dem natürlichen Logarithmus der Absorption und der Zeit gefunden. In diesen Systemen spielen sicherlich zusätzlich zu den oben diskutierten auch sterische Effekte der Matrix eine Rolle, die zu lokalen kinetischen Hemmungen der Isomerisationen (in beide Richtungen) führen.

Da die untersuchten Reaktionen also fast alle nicht nach erster Ordnung verliefen, musste ein alternativer Wert zur Halbwertszeit definiert werden, über den die Geschwindigkeiten der thermischen *cis-trans*-Isomerisationen verglichen werden konnten. Hierzu wurde für diese Arbeit der Parameter $t_{90\%}$ definiert. Dieser beschreibt die Zeit, nach der 90 % der Absorption im thermischen Gleichgewicht erreicht ist (Schema 21). Die Werte von $t_{90\%}$ wurden für die verdünnten THF-Lösungen der Azobenzenderivate, die dünnen Schichten der in PMMA eingemischten Azobenzenderivate und die dünnen Schichten der azobenzehaltigen Copolymere (**ABP1**)-(ABP3) und (**ABP5**) bestimmt.



Schema 21: Bestimmung von $t_{90\%}$ aus dem zeitlichen Verlauf der Absorbanz bei λ_{\max} .

Tabelle 6: Zusammenfassung der kinetischen Untersuchung der thermischen *cis-trans*-Isomerisierung aller Azobenzenderivate in THF, PMMA und polymergebunden.

	$\lambda_{\max}^a)$ [nm]	Farbe	Subst.- effekte ^{b)}	$t_{90\%}^c)$ (in THF)	$t_{90\%}^c)$ (in PMMA)	$t_{90\%}^c)$ (pol.-geb. ^{d)})	Klasse
Azo- benzen	319	Orange	-	>16 h (ca. 8.5 %)	>20 h (ca. 25 %)	-	Azobenzen
(ABD1)	407	Gelb	+M (-NMe ₂)	2.7 h	4.5 h	6.5 h	Amino- azobenzen
(ABD2)	350	Gelb- orange	-	>25 h (ca. 60 %)	>21.2 h (ca. 39 %)	>20.8 h (ca. 42 %)	Azobenzen
(ABD3)	382	Dunkel- rot	-	0.6 h	4.7 h	14.6 h	Amino- azobenzen
(ABD4)	351	Gelb	-I (COOH)	32 h	>20 h (ca. 40 %)	-	Azobenzen
(ABD5)	378	Orange	-M (NO ₂)	1.1 h	3.7 h	11 h	Amino- azobenzen
(ABD6)	416	Orange- rot	+M (NMe ₂)	0.02 h	1.2 h	-	Pseudo- stilben
(ABD7)	385	Orange	-M (NO ₂)	1.2 h	9.2 h	-	Amino- azobenzen

^{a)} in THF; ^{b)} OCH₂CH₃ ((**ABD1-5**)) und Amid ((**ABD6-7**)): +M; ^{c)} Zeit, nach der bei der thermischen *cis-trans*-Isomerisierung 90 % der Absorbanz bei λ_{\max} im thermischen Gleichgewicht erreicht sind. In den Fällen, in denen der Wert in der Messzeit nicht erreicht wurde, sind die nach der gemessenen Zeit erreichten Werte angegeben; ^{d)} Messungen an den korrespondierenden Copolymeren (**ABP1**) bis (**ABP3**) und (**ABP5**).

Die Bestrahlung der Chromophore führt nicht zu einer vollständigen Umwandlung aller Moleküle in ihre *cis*-Form, sondern nur zu einem photostationären Zustand zwischen den beiden Isomeren. Er wird hauptsächlich durch die Geschwindigkeit der photochemischen Hin- und der thermischen Rückreaktion, aber auch durch eine photochemische Induktion der Rückreaktion durch das eingestrahlte Licht bestimmt. Analog ist im thermischen Equilibrium nicht klar, ob nur *trans*-Isomere vorliegen, da auch ein kleiner Anteil der Chromophore eine thermische *trans-cis*-Isomerisierung durchlaufen kann.

Auch wenn nicht bekannt ist, in welchen Anteilen die Isomere im jeweiligen stationären Zustand vorliegen, so sollte doch die Zeit, die benötigt wird um nach Einstellung des photochemischen Gleichgewichts wieder ins thermische Gleichgewicht zurückzufinden, einen signifikanten Einblick in die Dynamik der thermischen Rückreaktion geben. Die Ergebnisse der durchgeführten Messungen zur thermischen Rückreaktion sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Die Ergebnisse für die photochemischen Reaktionen sind hierbei nicht aufgeführt, da sie für die weiteren Studien nicht von Bedeutung waren.

Im Folgenden sollen die verschiedenen Einflüsse auf die Geschwindigkeit der thermischen *cis-trans*-Isomerisierung diskutiert werden.

Substituenteneffekte:

Wie schon in Tabelle 1 in Kapitel 3.1.1 gezeigt, führt die Einführung von Substituenten an das aromatische Ringsystem des Azobenzens ($\lambda_{\text{max}}=319$ nm) zu einer Verschiebung des Absorptionsmaximums zu höheren Wellenlängen. Dabei spielt weniger die Anzahl der Substituenten eine Rolle als deren Art. Zum Beispiel ist **(ABD2)** nur einfach mit einer leicht elektronenschiebenden Ethergruppe (+M-Effekt) in 4-Position zur Azogruppe substituiert, wohingegen **(ABD4)** disubstituiert in den Positionen 4 (Ethergruppe) und 4' (leicht elektronenziehende Carbonsäure, -I-Effekt) vorliegt. Die Absorptionsmaxima beider Derivate liegen bei 350 nm. Die größte Verschiebung ist für **(ABD1)** und **(ABD6)** zu sehen, die beide mit einer stark elektronenschiebenden Dimethylamino-Gruppe (+M-Effekt) substituiert sind und bei jeweils 407 nm und 416 nm am stärksten absorbieren. Der Einfluss durch die Ether- und die Amidgruppe (beide leicht elektronenschiebend, +M) auf die Lage des Absorptionsmaximums scheint dabei ähnlich groß zu sein. Gleiches wird beobachtet für die stark elektronenziehend NO_2 -substituierten Moleküle **(ABD5)** und **(ABD7)**, deren Absorptionsmaxima im Bereich von 380 nm liegen. Die weitreichende Delokalisierung der Elektronen im Naphthylazobenzene-System von **(ABD3)** führt zu einer ähnlichen Lage von λ_{max} wie bei den beiden vorherigen.

Weiterhin wird vor allem die Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen *cis-trans*-Isomerisierung von den Substituenten beeinflusst. Das unsubstituierte Azobenzene zeigt die mit Abstand langsamste Relaxationszeit; jegliche Substitution führt zur Beschleunigung. Aufsteigend folgen **(ABD2)** und **(ABD4)** mit ebenfalls sehr langsamen Reaktionsraten. Diese Derivate sind entweder nur einfach substituiert oder tragen Substituenten mit nur einem kleinen Einfluss auf die elektronische Struktur (Ethergruppen mit schwachem +M-Effekt, Carboxylgruppen mit sehr schwachem -I-Effekt^[182-183]). Beide Substanzen sind typische Azobenzene-Typ-Chromophore, d.h. sie sind dem unsubstituierten Azobenzene sehr ähnlich. Im UV-Vis-Spektrum sind ein schwach ausgeprägter n- π^* -Übergang im sichtbaren Bereich und ein intensiver π - π^* -Übergang im UV-Bereich zu beobachten (exemplarisch Abbildung 14).

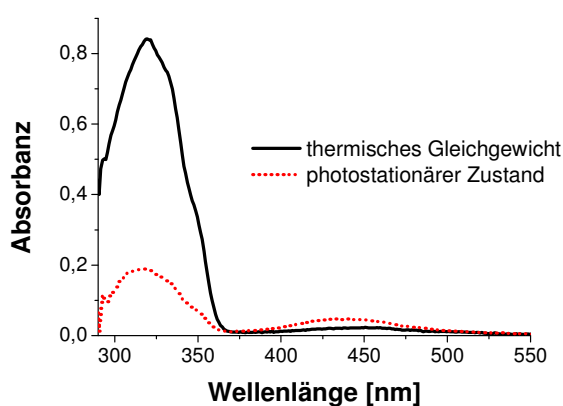


Abbildung 14: UV-Vis-Spektren von Azobenzenen ($5 \cdot 10^{-5}$ M in THF) im thermischen Gleichgewicht sowie im photostationären Zustand nach Bestrahlung bei 320 nm.

Im direkten Vergleich zum unsubstituierten Azobenzene reagieren **(ABD2)** und **(ABD4)** deutlich schneller zurück in ihre *trans*-Form: Bei der thermischen Rückisomerisierung von Azobenzenen in THF-Lösung werden 8,5 % der maximalen Absorbanz bei λ_{\max} erst nach 16 h wieder erreicht. Bei **(ABD2)** und **(ABD4)** ist dieser Wert hingegen schon nach jeweils 3,4 h und 1,7 h erreicht. Diese Ergebnisse stimmen mit Beschreibungen aus der Literatur überein, in denen festgestellt wurde, dass jegliche Substitution zu einem Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit führt, unabhängig davon, welcher Substituent vorliegt.^[29, 174] Dort wurde gezeigt, dass die Aktivierungsenergie für die thermische Relaxation durch eine Erhöhung des Dipolmomentes durch die Einführung von Substituenten bzw. durch die Veränderung der Resonanzstruktur abgesenkt wird.^[63, 174, 184] Diese Erkenntnisse sind übereinstimmend mit den hier vorliegenden Ergebnissen, da

die Geschwindigkeit der thermischen Relaxation deutlich erhöht ist für Azobenzenderivate mit sehr polaren Substituenten (größeres Dipolmoment), während sie geringer ist für Moleküle mit nur wenig polaren Gruppen ((**ABD2**) und (**ABD4**)).

Die Derivate (**ABD1**), (**ABD3**), (**ABD5**) und (**ABD7**) mit stark polaren Substituenten, also großem Dipolmoment, zeigen auch die nach der Literatur zu erwartenden höheren Reaktionsgeschwindigkeiten als (**ABD2**) und (**ABD4**).^[63, 174, 184] Die UV-Vis-Spektren zeigen, dass sich die $n-\pi^*$ -Bande und die $\pi-\pi^*$ -Bande teilweise im blauen bzw. im nahen UV überlappen (exemplarisch Abbildung 15). All diese Eigenschaften sind typisch für die Klasse der sog. Aminoazobenzene.^[27]

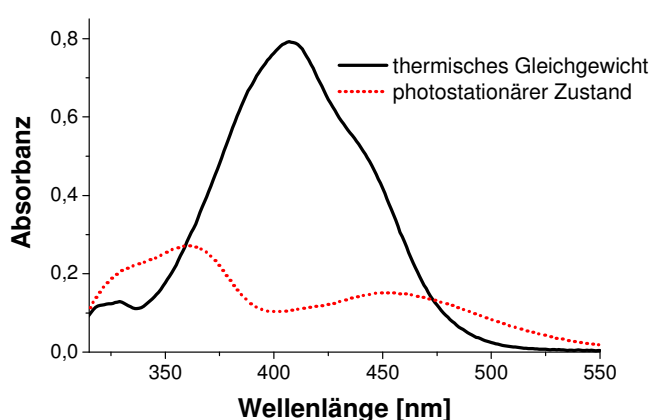


Abbildung 15: UV-Vis-Spektren von (**ABD1**) ($5 \cdot 10^{-5}$ M in THF) im thermischen Gleichgewicht sowie im photostationären Zustand nach Bestrahlung bei 405 nm.

Das Azobenzenderivat (**ABD6**) zeigt die bei weitem schnellste Rückreaktion in den thermischen Gleichgewichtszustand. Auch wenn diese in der PMMA-Schicht stark verlangsamt ist, ist sie im Vergleich zu allen anderen untersuchten Derivaten immer noch erheblich schneller. Der Grund hierfür liegt darin, dass das Molekül Merkmale des Pseudostilben-Typs^[27] trägt: Neben der schnellen Kinetik ist dies auch daran erkennbar, dass sich die Absorptionsspektren der beiden Isomere stark überlagern und sich nur in ihren Extinktionskoeffizienten unterscheiden. (Abbildung 16). Dadurch induziert die Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 415 nm nicht nur die Hin- (*trans-cis*), sondern auch die Rückreaktion (*cis-trans*), wobei letztere noch zusätzlich begünstigt wird durch die thermisch angeregte Rückisomerisierung. Das führt wiederum zu einer niedrigeren Konzentration an *cis*-Isomer in der Lösung im photostationären Zustand, was die gemessene Zeit $t_{90\%}$ weiter verringert.

Die thermische *cis-trans*-Isomerisierung von Pseudostilbenen findet typischerweise innerhalb von Sekunden bis Millisekunden statt,^[27, 35, 172] was gut mit den Ergebnissen

für **(ABD6)** korrespondiert (ca. 70 s). Weiterhin zeigt **(ABD6)** die für diese Klasse typische Farbe (tief orange-rot). Diese Eigenschaften werden normalerweise hervorgerufen von starken Push-Pull-Substituenten, d.h. typischerweise von jeweils einem elektronenziehenden (z.B. Nitrogruppe) und einem elektronenschiebenden (z.B. Amino- gruppe) in 4- und 4'-Position zur Azogruppe. Interessanterweise trägt **(ABD6)** nicht dieses typische Substitutionsmuster. Zwar trägt der eine Ring einen starken Elektronendonator (Dimethylaminogruppe), doch findet sich am anderen Ring kein starker Elektronenakzeptor, sondern laut Literatur^[182] nur ein schwacher Elektronendonator, das Amid, welches wie ein geschütztes Amin wirkt. Ein sehr ähnliches Substitutionsmuster liegt bei **(ABD1)** vor, welches ebenfalls eine Dimethylaminogruppe als starken Aktivator trägt und eine Ethergruppe als schwach aktivierenden Substituenten.^[182-183]

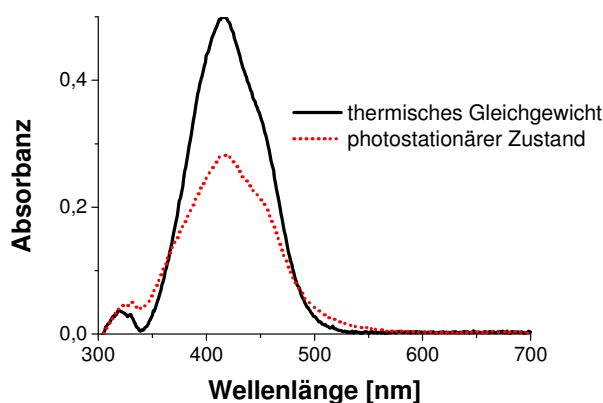


Abbildung 16: UV-Vis-Spektren von **(ABD6)** (2·10⁻⁵ M in THF) im thermischen Gleichgewicht sowie im photostationären Zustand nach Bestrahlung bei 405 nm.

Interessanterweise zeigt **(ABD1)** im Gegensatz zu **(ABD6)** eine extrem erhöhte Stabilität des *cis*-Isomers in Lösung (t_{90} % ist 135-mal größer!) und eine immer noch signifikant höhere Stabilität in der PMMA-Matrix (t_{90} % ist viermal höher). Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass die Amidgruppe nicht ausschließlich ein Elektronendonator ist. Anscheinend ist es zusätzlich zu der in der Literatur gemachten Annahme des Elektronendonors auch in der Lage das aromatische System zu deaktivieren und Pseudostilben-Charakteristika in einem Molekül zu induzieren. Die Ursache hierfür kann sein, dass bei der Bindung vom Stickstoffatom zum Carbonylkohlenstoff ein gewisser sp²-Anteil vorliegt. Dadurch ist es möglich, dass das π -System um die Amidgruppe erweitert wird und ein für die thermische Rückreaktion günstiger Übergangszustand stabilisiert wird. Dies kann bei einer Ethergruppe wie in **(ABD1)** nicht geschehen, was den großen Unterschied in den Geschwindigkeiten der Relaxation erklären könnte.

Um diese unterschiedlichen Ergebnisse für strukturell ähnliche Chromophore besser zu verstehen, wurden Raman-Messungen durchgeführt und die Position der N=N- und der C-N-Schwingungen in Abhängigkeit des Substitutionsmusters durchgeführt. Diese Werte spiegeln die Größe der Kraftkonstanten der jeweiligen Bindung wieder, die wiederum abhängig sind von der Bindungsordnung. Diese ist abhängig von der Elektronendichte der Bindung und wird teilweise auch mit der Geschwindigkeit der thermischen *cis-trans*-Isomerisierung in Verbindung gebracht.^[63] Biswas et al. vermuteten, dass diese von denen der Substituenten am Azobenzol abhängen.^[185] Sie untersuchten 4-Nitroazobenzen (NAB), 4-(Dimethylamino)azobenzen (DAB) und 4-Nitro-4'-(dimethylamino)azobenzen (NDAB) theoretisch und mit IR- und Ramanspektroskopie. Für diese drei Substanzen fanden sie einen deutlichen Zusammenhang zwischen den Substituenten (und damit der Delokalisierung der Elektronen im System) und der Elektronendichte und der Bindungsordnung, welche sich in den Schwingungsfrequenzen der N=N- und der C-N-Bindung ausdrückt. Basierend auf diesen Ergebnissen sollte in dieser Arbeit nach ähnlichen Zusammenhängen für die hier synthetisierten Derivate gesucht werden. Letztendlich sollten ggf. Schlüsse gezogen werden, ob ein Zusammenhang zwischen Schwingungsfrequenz, Bindungsordnung und thermischer Stabilität des *cis*-Isomers besteht. Die Ergebnisse für diese Untersuchungen sind zusammen mit den Ergebnissen von Biswas et al.^[185] in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Raman-Schwingungen der N=N-Doppelbindung und der C-N-Einfachbindung für verschiedene Azobenzenderivate.

	N=N ₍₁₎ [cm ⁻¹]	N=N ₍₂₎ [cm ⁻¹]	N=N ₍₃₎ [cm ⁻¹]	C-N [cm ⁻¹]
Azobenzen	1443	-	-	1316
(ABD1)	1451	1411	-	1317
(ABD2)	1446	1422	-	1314
(ABD3)	1447	1420	-	1312
(ABD4)	1456	1409	-	1312
(ABD5)	1458	1406	-	1309
(ABD6)	1447	1427	1402	1315
(ABD7)	1458	1408	-	1314
NAB^[185]	1462	-	-	1272
DAB^[185]	1442	-	-	1300
NDAB^[185]	1423	-	-	1313

Die Wellenzahlen der N=N-Schwingungen für die NO₂-substituierten Derivate **(ABD5)** und **(ABD7)** korrespondieren gut mit denen von NAB; das gleiche gilt für die

dimethylaminosubstituierten Moleküle (**ABD1**) und (**ABD6**). Allerdings konnte weder zwischen der Frequenz der N=N-Schwingung noch der der C-N-Schwingung ein Zusammenhang zur Geschwindigkeit der thermischen *cis-trans*-Isomerisierung hergestellt werden. Beispielsweise sind die Frequenzen der N=N-Schwingungen für die Azobenzene-Typ-Chromophore (**ABD2**) und das pseudostilbenartige Derivat (**ABD6**) quasi identisch, wohingegen sich ihre thermischen *cis-trans* Relaxationszeiten stark unterscheiden. Noch extremer waren die Ergebnisse für die C-N-Schwingungen, die für alle Substanzen in einem Bereich von 8 cm^{-1} lagen. Es konnte also keine Korrelation zwischen der elektronischen Struktur der Azobenzene-Substituenten und den Schwingungen der N=N- und C-N-Bindungen gefunden werden.

Matrixeffekte:

Neben dem Substitutionsmuster hat auch die Umgebung, in der die Azobenzenderivate vorliegen, einen Einfluss auf die Kinetik der thermischen *cis-trans*-Isomerisierung. In verdünnter THF-Lösung liegen die Moleküle hauptsächlich isoliert in einer fluiden Umgebung vor. Die Chromophore sind deshalb sterisch kaum gehindert und sehr mobil. Daher werden die Isomerisationsreaktionen hier durch die Umgebung kaum beeinflusst.

Werden die Chromophore in PMMA eingemischt und in festen dünnen Schichten untersucht, treten klare Unterschiede auf. Die deutlich höhere Viskosität führt zu einer stark eingeschränkten Mobilität der Azobenzene-Moleküle in dieser Matrix, wodurch die Relaxationszeiten für die thermische *cis-trans*-Isomerisierung erheblich ansteigen. Für fast alle Derivate steigt $t_{90\%}$ stark an, wobei bei den meisten Stoffen ein Anstieg auf das Zwei- bis Zehnfache des Wertes in THF-Lösung erreicht wird. Für (**ABD6**) liegt $t_{90\%}$ sogar 60-fach höher als in Lösung, wobei es trotzdem das Derivat mit der schnellsten Reaktionsgeschwindigkeit aller untersuchten Substanzen bleibt.

Wenn die Chromophore kovalent an das P(MMA-*co*-CMS) angebunden wurden, verdreifachte sich die Relaxationszeit für die meisten Chromophore aufgrund der weiter verringerten Mobilität noch einmal ((**ABP2**), (**ABP3**) und (**ABP5**)). Die einzige Ausnahme bildete (**ABP1**), für das die Relaxationszeit nur leicht anstieg.

Eine weitere interessante Beobachtung wurde für die Naphthyl-derivate (**ABD3**) und (**ABP3**) gemacht. Hier wurde ein hypsochromer Shift des Absorptionsmaximums des Naphthyl-derivats beobachtet, wenn es in PMMA eingemischt wurde. ($\Delta\lambda = 7\text{ nm}$, Abbildung 17). Eine solche Abweichung von λ_{max} wurde bei keinem der anderen Derivate gefunden. Der Shift war ebenfalls nicht zu erkennen, wenn das Naphthylazobenzene

kovalent an die Polymermatrix gebunden war (**(ABP3)**). Die Ursache liegt meist in einer Veränderung der Umgebung (z.B. Solvatochromie durch verschiedene Polaritäten des umgebenden Mediums). Da der Shift für das frei gelöste (**(ABD3)**) allerdings ebenfalls nicht beobachtet wurde, kann diese Ursache hier ausgeschlossen werden. Der Grund für den Shift in der PMMA-Matrix liegt vermutlich in der Aggregation der Chromophore, welche durch das erheblich ausgedehnte π -Elektronensystem gegenüber anderen Chromophoren begünstigt sein sollte. Da π - π -Stacking von aromatischen Ringen zu einer energetischen Stabilisierung der freien Elektronenpaare in den nicht-bindenden n -Orbitalen sowie in den anti-bindenden π -Orbitalen führt, ändert sich die Absorptionswellenlänge des π - π^* -Übergangs.^[186] Dieser Effekt kann offensichtlich nicht zum Tragen kommen, wenn die Chromophore isoliert in einer stark verdünnten Lösung vorliegen. Weiterhin wird das Stacking der Moleküle ebenfalls verhindert, wenn ihre Diffusion zueinander im Feststoff durch die kovalente Fixierung an das Polymerrückgrat der Matrix unterbunden wird. Dass all diese das π - π -Stacking verhindernden Faktoren beim in PMMA eingemischten Chromophor nicht vorliegen, unterstützt die Theorie, dass hier die Moleküle gestapelt vorliegen könnten.

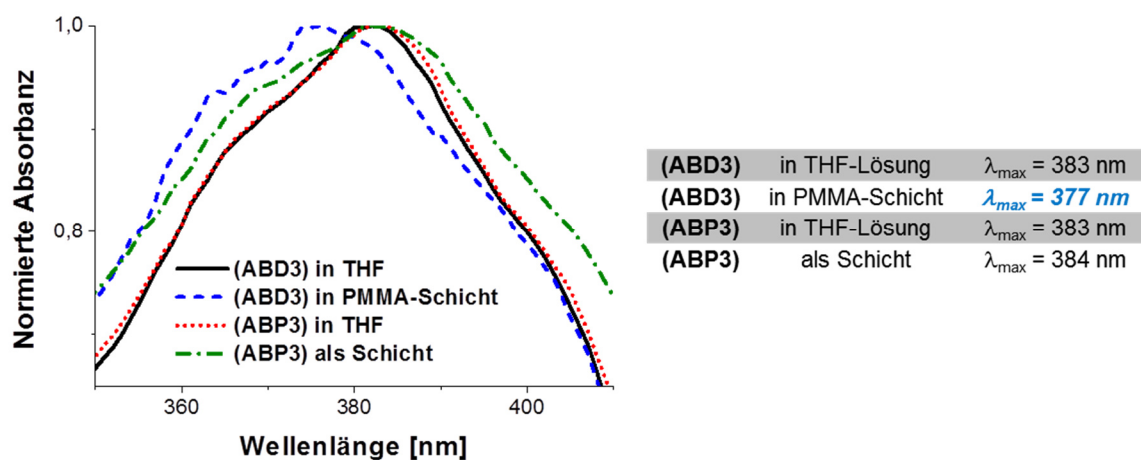


Abbildung 17: UV-Vis-Absorptionsspektren von (**(ABD3)**) in $5 \cdot 10^{-5}$ M THF-Lösung und in PMMA-Schicht, sowie (**(ABP3)**) in $3 \cdot 10^{-5}$ M THF-Lösung (bzgl. Chromophorkonzentration) und als dünne Schicht. Tabelle: Zahlenwerte der Absorptionsmaxima.

3.1.4 Bestrahlung in dünnen Schichten mit gepulstem Femtosekunden-Laser

Im Rahmen der Kooperation mit der Gruppe von Prof. Dr. Lukas Eng am Institut für Angewandte Photophysik (IAPP) der TU Dresden im Rahmen des Schwerpunktpro-

gramms 1327 der DFG wurden einige der in dieser Arbeit synthetisierten Azobenzen-derivate ausgewählt und mit femtosekunden-gepulstem Laserlicht bestrahlt. Damit sollten mittels nicht-linearer optischer Effekte Strukturen in dünne Schichten dieser Polymere eingebracht werden können.

Die auszuwählenden Azobenzenpolymere sollten zum einen ein Absorptionsmaximum aufweisen, das nahe 400 nm liegt bzw. in diesem Wellenlängenbereich eine genügend hohe Absorbanz zeigen, und weiterhin eine möglichst langsame thermische *cis-trans*-Isomerisierung durchlaufen. Durch dieses Kriterium entfiel **(ABP2)**, dessen thermischer Isomerisierungsprozess zwar am langsamsten verlief, aber ein Absorptionsmaximum bei 350 nm besaß. Die restlichen drei Polymere wiesen alle gute bis sehr gute Absorbanzen bei 400 nm auf (siehe Tabelle 6). Ausgewählt für die Untersuchungen wurden die Derivate **(ABP3)** und **(ABP5)** aufgrund ihrer ausgedehnten Relaxationszeiten. Die Ergebnisse für **(ABP5)** sind schon in der Dissertation von Dr. Philipp Reichenbach^[139] veröffentlicht, weshalb in dieser Arbeit nur auf die Ergebnisse zu **(ABP3)** eingegangen werden soll. Die aus der besagten Arbeit entnommenen Teile sind dahingehend referenziert.

Das Absorptionsmaximum von **(ABP3)** liegt bei 382 nm, die Absorbanz bei 400 nm beträgt immer noch 88 % des Maximalwertes. Wird eine dünne Schicht dieses Polymers bestrahlt, fällt mit dem Erreichen des photostationären Zustands die Absorbanz bei 400 nm auf 35 % des Maximalwertes bei dieser Wellenlänge ab. Erst nach etwa 14,5 h sind 90 % des Initialwertes wieder erreicht.

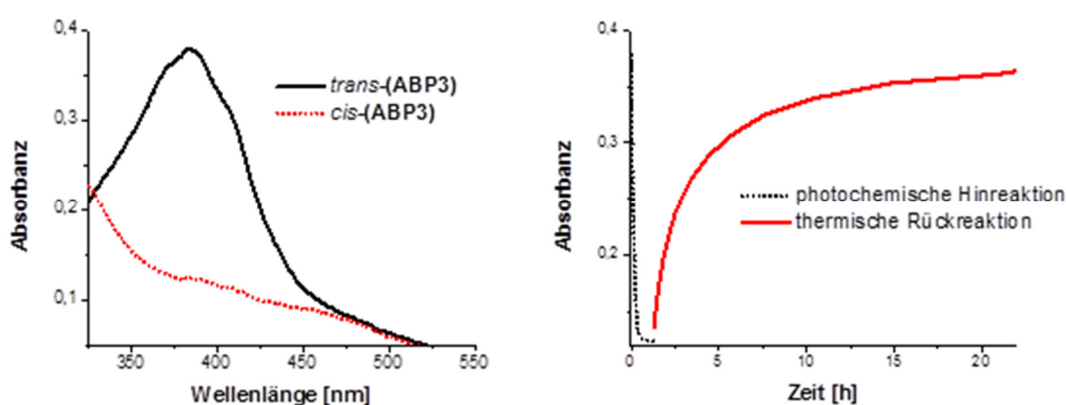
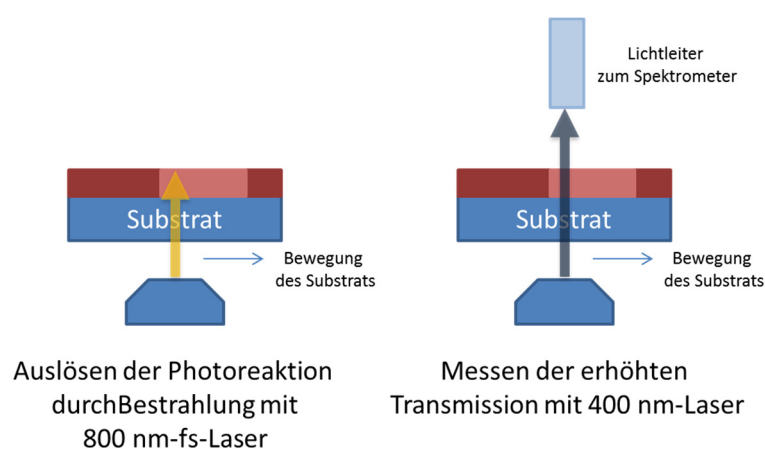


Abbildung 18: Links: Absorptionsspektren von **(ABP3)** im thermischen Gleichgewicht (*trans*-(**(ABP3)**)) und im photostationären Zustand (*cis*-(**(ABP3)**)). Rechts: Zeitverlauf der photochemischen *trans-cis*- und der thermischen *cis-trans*-Isomerisierung.

Die Bestrahlung und die Detektion wurden wie folgt durchgeführt^[139]: Zuerst wurden in die ca. 70 nm dicken Polymerschichten* mit einem gepulsten 800 nm-Femtosekundenlaser bei verschiedenen Leistungen Linien geschrieben. Diese Bestrahlung führt in der Schicht zu einer photochemischen *trans-cis*-Isomerisierung der Azobenzenderivate, was wiederum zu einem Absinken der Absorption, also einem Anstieg in der Transmission führt. Diese Veränderung der optischen Eigenschaften wird detektiert durch Einstrahlung eines stark gedämpften Lichtstrahls der Wellenlänge 400 nm, der selbst zu schwach ist um eine Reaktion zu induzieren. Dieser Lichtstrahl passiert die Probe und wird danach durch einen Lichtleiter zu einem Spektrometer geleitet, wo die Transmission detektiert wird (Schema 22).



Schema 22: Schema zur Bestrahlung und Transmissionsmessung an dünnen Schichten von photoreaktiven Polymeren.

Bevor die Bestrahlungsmessungen an Schichten über Goldnanopartikel (z.B. Fischer-Pattern) durchgeführt werden sollten, wurden sie zuerst auf LiNbO_3 -Kristallen und auf einfachem Glas durchgeführt. LiNbO_3 zeigt schon bei Bestrahlung mit gepulstem Laserlicht niedriger Leistung eine starke SHG-Antwort des eingestrahlt Lichts. Glas zeigt unter gleichen Bedingungen keine messbare Frequenzverdopplung. Der Vergleich der Messungen auf Glas und LiNbO_3 kann also verwendet werden um festzustellen, ob die im Polymer ausgelösten Reaktionen Folge der frequenzverdoppelten Strahlung sind (eine photochemische Reaktion wäre hier nur auf LiNbO_3 beobachtbar) oder ob sie Ergebnis einer sogenannten Zweiphotonenabsorption (siehe Kapitel 2.2) sind, die auch in der Schicht auf dem Glassubstrat stattfinden könnte. Die Ergebnisse im μm -Bereich

* Hergestellt durch Spincoating einer 2 %-igen Lösung des jeweiligen Polymers in MEK bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 35 rps für 30 s und dann von 85 rps für 60 s.

auf diesen beiden Untergründen sollten sorgfältig charakterisiert werden, um basierend auf diesen ggf. weiterführende Messungen auszuführen.

Für diese Messungen wurden Linien mit einem gepulstem und einem CW-Laser („continuous wave“, ungepulst) der Zentralwellenlänge 800 nm und einer Geschwindigkeit des Substrats von 2 $\mu\text{m}/\text{min}$ bei verschiedenen Leistungen zwischen 2 und 15 mW geschrieben. Bei Bestrahlung mit dem CW-Laser zeigte sich in diesem Bereich keine Reaktion, wohingegen beim gepulsten Laser Reaktionen ab einer Leistung von 9 mW über eine erhöhte Transmission nachgewiesen werden können. Dies liefert den Hinweis darauf, dass tatsächlich nichtlinear-optische Effekte (SHG oder 2-Photonenabsorption) der Grund für die photochemische Reaktion sind. In Abbildung 19 sind die Ergebnisse der Transmissionsscans von **(ABP3)** auf LiNbO_3 und Glas zu sehen. Auf beiden Substraten zeigt sich, dass erst ab einer Leistung von etwa 9 mW eine detektierbare Reaktion in der Schicht auftritt und damit die Transmission sichtbar ansteigt. Da beide Substrate das gleiche Ergebnis liefern, kann man schlussfolgern, dass das SHG-Licht für die Reaktion bei Weitem nicht die Hauptursache ist, sondern ihr Beitrag klein ausfällt im Vergleich zum Anteil, der durch Zweiphotonenabsorption stattfindet.

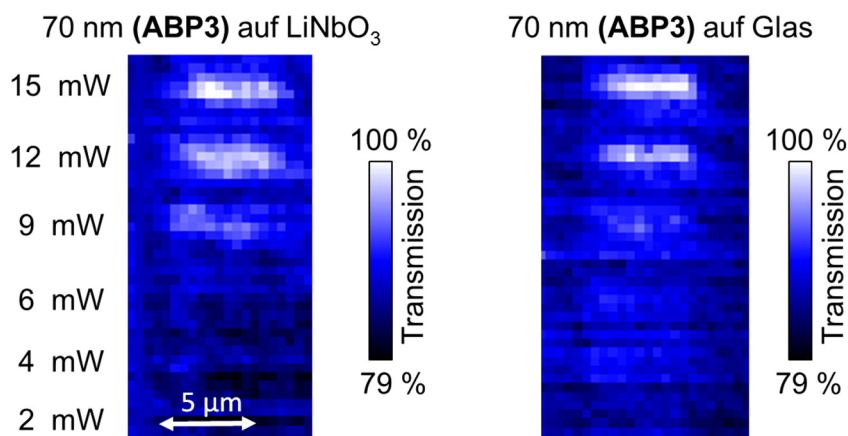


Abbildung 19: Transmissionsscans der dünnen **(ABP3)**-Schichten auf LiNbO_3 (links) und Glas (rechts) nach Bestrahlung in Linien mit den links angegebenen Leistungen.

Dieses Ergebnis kann wie folgt interpretiert werden: Obwohl eigentlich nur die SHG an Goldnanopartikeln eine Reaktion in einer Polymerschicht auslösen sollte, kann auch im Polymer, das sich nicht in unmittelbarer Nähe eines Nanopartikels befindet, eine Reaktion durch Zweiphotonenprozesse stattfinden. Dadurch wäre die theoretisch geplante sub-100 nm-Auflösung nicht zu erreichen. Allerdings muss beachtet werden, dass jegliche Art von nichtlinear-optischen Effekten im Nahfeld eines Goldnanopartikels deutlich überhöht ist. Man kann also eine photoreaktive Polymerschicht mit einer niedrigen Leistung des gepulsten Lasers bestrahlen, wenn diese Leistung klein genug

ist, um nicht zu einer durch Zweiphotonenprozesse ausgelösten Reaktion zu führen. Sind nun in dieser Polymerschicht Goldnanopartikel vorhanden, sind die Zweiphotonenprozesse und andere nichtlinear-optische Effekte in deren Nahfeld so stark, dass in diesem Bereich Reaktionen dennoch induziert werden können. Darauf hinweisende Ergebnisse sind in Kapitel 3.3.4 zu finden.

Bevor aber auf Fischer-Pattern von Goldnanopartikeln die analogen Messungen durchgeführt wurden, wurde mittels AFM die Topographie der Filme untersucht. Hierbei wurde festgestellt, dass schon ab einer Leistung von 2 mW eine Verformung der Oberfläche stattfindet. Bei niedrigeren Leistungen wölbt sich die Oberfläche dabei einige Nanometer auf, wohingegen ab Leistungen von 6 mW Kraterbildung einsetzt. In reinem PMMA passierte unter gleichen Bedingungen nichts, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Ursache in der Präsenz der Azobenzene liegt.

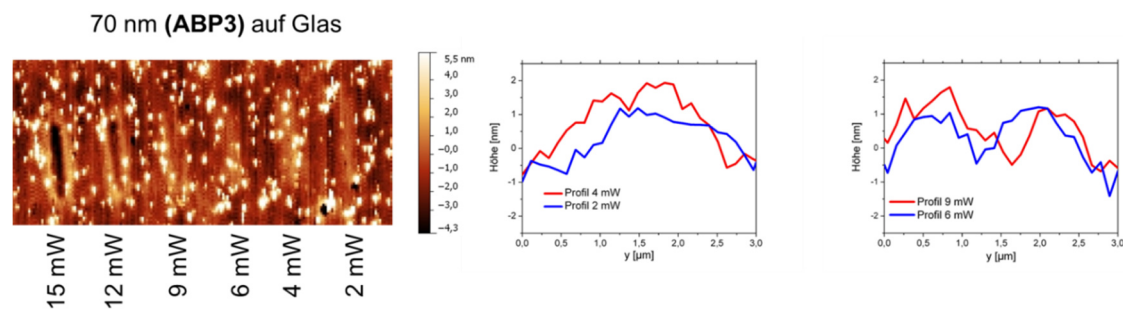


Abbildung 20: AFM-Scan der mit fs-gepulstem Laserlicht bestrahlten (**ABP3**)-Schicht (links).

Mitte und rechts: Höhenscans über die bestrahlten Bereiche bei verschiedenen Leistungen.

Die Gründe für diese Phänomene können vielfältig sein: Zum einen wurde schon in der Literatur beschrieben, dass es unter Bestrahlung von azobenzehaltigen Polymeren zu einer Deformation der Oberfläche kommen kann (sog. „surface relief gratings“^[38, 40, 46, 187]). Auch hier könnte die Änderung der Geometrie des Azobenzene-Derivats zu einer Deformation der Oberfläche im Makroskopischen geführt haben. Dies sollte allerdings zu deutlich definierteren Strukturen führen. Wahrscheinlicher ist deshalb ein beginnender Zersetzungsprozess als Grund für die Aufwölbung: Bei niedrigen Leistungen zersetzt sich erst wenig Azobenzene-Derivat zu festen Produkten und gasförmigem Stickstoff, der zu einer Aufwölbung der Oberfläche führt. Bei höheren Leistungen wird dann zum einen mehr Azobenzene zersetzt, mehr Stickstoff entsteht. Gleichzeitig erwärmt sich die Schicht stärker, wodurch es zum Entweichen des Stickstoffs kommen könnte und zu einer daraus resultierenden Kraterbildung in der Oberfläche.

Dies alles deutet darauf hin, dass Leistungen von 2 mW zwar schon ausreichen um Reaktionen im Polymer auszulösen (da die Energie für eine Zersetzung reicht, sollte sie

auch für die Isomerisierung genügen). Allerdings ist die Detektion der Veränderungen über Transmissionsscans erst ab 9 mW messbar, da diese vorher zu wenig ansteigen um eine signifikante Unterschiede zu sehen. Aus diesem Grund eignen sich die synthetisierten Azobenzen-Polymere nicht dazu, Strukturen mittels nichtlinear-optischer Effekte in dünne Schichten einzubringen.

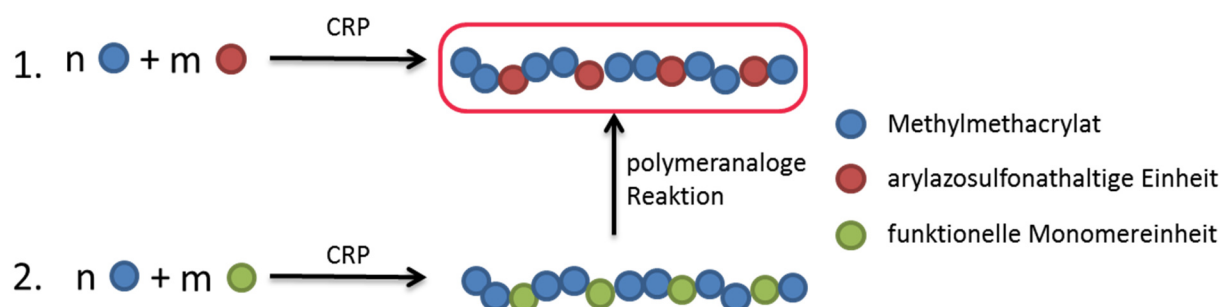
3.2 ARYLAZOSULFONATHALTIGE POLYMERE

Die selektive Detektion der photochemischen *trans-cis*-Reaktion der Azobenzenpolymere in dünnen Schichten nach der Bestrahlung mit einem 800nm-fs-gepulsten Laser gelang nicht. Deshalb wurde für weitergehende Versuche ein System gewählt, das bei Bestrahlung mit UV-Licht eine irreversible Reaktion eingeht. Hierfür wurden arylazosulfonathaltige Polymere gewählt, deren ionische chromophore Einheiten sich unter Einwirkung von hochenergetischem Licht je nach chemischer Umgebung radikalisch bzw. ionisch unter Stickstoffentwicklung zersetzen. Bei Zersetzung in verdünnter Lösung bilden sich hierbei wiederum lösliche Spezies. Findet die Zersetzung in festen Schichten statt, vernetzen die Polymerketten untereinander. Letzteres führt zu einer lokalen Änderung des Elastizitätsmoduls, welche mittels AFM detektiert werden kann. Damit bietet sich eine geeignete Möglichkeit eventuelle sub-100 nm-Strukturen nachzuweisen.

Die Synthese von arylazosulfonathaltigen Polymeren über freie radikalische Polymerisation (FRP) ist in der Literatur schon vielfach dokumentiert.^[69, 84-87, 188] Die so synthetisierten Polymere sind im Allgemeinen breit verteilt und strukturell wenig definiert^[69, 189-190], was durch eine Reproduktion der Literaturergebnisse (Tabelle 10,, Eintrag **FRP**) bestätigt werden konnte. Die Ursache hierfür ist, dass die Arylazosulfonatgruppe als Radikalfänger wirken kann. In Elektronenspinresonanz-Experimenten konnte nachgewiesen werden, dass die Radikale, z.B. aus dem Zerfall von AIBN, an die Stickstoff-Stickstoff-Doppelbindung addieren können.^[71, 191] Dies führt dazu, dass mit steigendem Anteil Arylazosulfonatmonomer in der Reaktionslösung sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit als auch die Molmassen der resultierenden Polymere sinken.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte daher eine Möglichkeit gefunden werden, definierte arylazosulfonathaltige Polymere über eine kontrolliert-radikalische Polymerisation (CRP) zu synthetisieren (Kapitel 3.2.1), um funktionelle Polymere zu erhalten, die möglichst wenig Nebenprodukte aus radikalischen Nebenreaktionen enthalten. Als zusätzliche alternative Möglichkeit sollten solche Materialien ebenfalls über polymeranaloge Reaktionen an einem wohldefinierten funktionellen Polymer (Kapitel 3.2.2) dargestellt wer-

den (Schema 23). Die jeweils resultierenden Polymere sollten die Grundlage bilden um vergleichbare Messungen der Photoreaktionen von verschiedenen Polymeren mit unterschiedlichen Arylazosulfonatderivaten durchführen zu können.



Schema 23: Mögliche Methoden zur Synthese eines definierten arylazosulfonathaltigen Copolymers: 1. CRP von MMA und einem arylazosulfonathaltigen Monomer; 2. CRP von MMA und einem funktionellen Monomer mit anschließender polymeranaloger Reaktion.

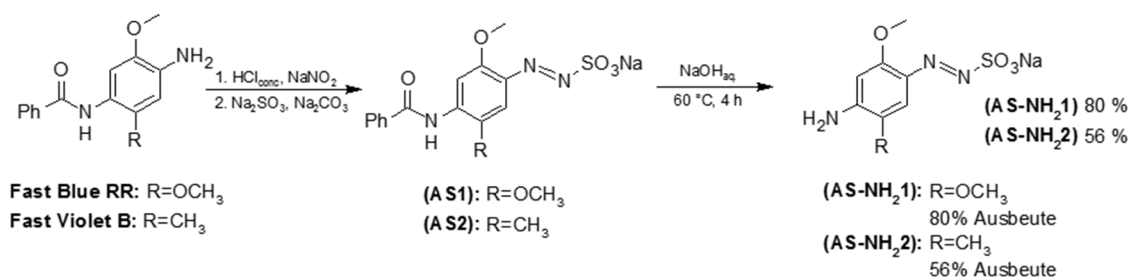
3.2.1 Kontrolliert-radikalische Polymerisation von Arylazosulfonat-Monomeren

Die drei am weitesten verbreiteten Typen der kontrolliert-radikalischen Polymerisation (CRP)^[192] sind die Nitroxide-Mediated Radical Polymerization (NMP)^[193-194], die Atom-Transfer Radical Polymerization (ATRP)^[195-199] und die Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization.^[178-180, 200] Für die Polymerisation von arylazosulfonathaltigen Monomeren scheidet die NMP als Methode aus, da die Reaktionstemperaturen bei dieser Methode zu hoch für die funktionelle Einheit sind: Denn obwohl die Stoffe bei Raumtemperatur langzeitstabil sind und in DSC-Messungen des Feststoffes eine Zersetzung der meisten Arylazosulfonatderivate erst ab ca. 200 °C^[67, 81, 86, 190] gemessen wurde (in organischen Lösungsmitteln schon bei 150 °C^[81]), ist doch davon auszugehen dass auch bei Temperaturen von 100 °C und mehr über einen längeren Zeitraum die Zersetzung der Azosulfonatgruppe eintritt. Auch die ATRP erweist sich als ungeeignet, da die hierbei verwendeten Kupfersalze an die N=N-Doppelbindung koordinieren würden, was Nebenreaktionen und auch den Abbruch der Polymerisation zur Folge hätte. Die RAFT-Polymerisation hingegen ist aus mehreren Gründen geeignet. Zum einen ist sie für ein sehr breites Spektrum an hoch polaren Monomeren anwendbar, so zum Beispiel auch ungeschützter Methacrylsäure oder HEMA. Darüber hinaus liegen die Reaktionstemperaturen für die Polymerisation von Methacrylaten und Meth-

acrylamiden typischerweise um 70 °C. Da die Azosulfonatgruppe unter diesen Bedingungen über einen gewissen Zeitraum ausreichend stabil ist, sollte die RAFT-Polymerisation eine geeignete Methode zur CRP von arylazosulfonathaltigen Monomeren sein.

3.2.1.1 Synthese der arylazosulfonathaltigen Monomere

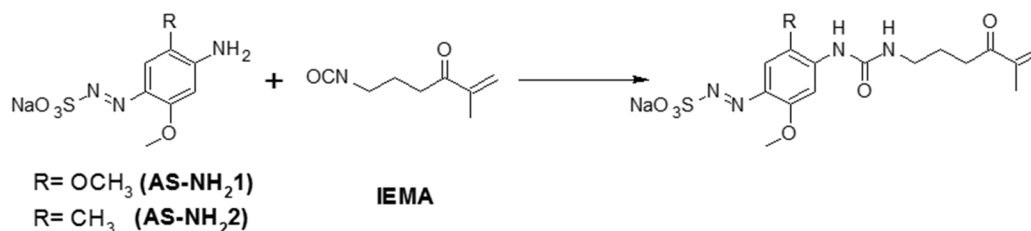
Arylazosulfonate werden über Diazotierung von aromatischen Aminen mit Natriumnitrit und Salzsäure und anschließender Kupplung mit Natriumsulfit synthetisiert. Für diese Arbeit wurden Fast Blue RR und Fast Violet B als Ausgangsstoffe eingesetzt. Die so hergestellten Diazoverbindungen weisen durch die zusätzliche Substitution des Aromaten mit zwei Methoxygruppen (**(AS1)**) bzw. mit einer Methyl- und einer Methoxygruppe (**(AS2)**) eine starke Absorbanz im Bereich von 400 nm auf. Darüber hinaus ist der Aromat mit einer zusätzlichen benzoylgeschützten Aminogruppe substituiert, die nach Entschützung zum Beispiel für die Einführung einer polymerisierbaren Einheit genutzt werden kann. Der Reaktionspfad bis zur Entschützung der Aminogruppe ist in Schema 24 dargestellt.



Schema 24: Synthese der aminofunktionellen Arylazosulfonate.

Klassischerweise wird zur Herstellung eines funktionellen Monomers das aminofunktionelle Arylazosulfonat (**(AS-NH₂1)** bzw. **(AS-NH₂2)**) mit Methacryloylchlorid umgesetzt. Diese Synthese ist für ein ähnliches Derivat schon mehrfach in der Literatur beschrieben (Schema 26).^[69, 86] Aufgrund der hohen Toxizität des eingesetzten Methacryloylchlorid sowie der aufwendigen Aufarbeitung wurde jedoch zunächst nach einer Alternative zur Reaktion mit Methacryloylchlorid gesucht. Da das aromatische Amin sehr unreaktiv ist, sollte ein Monomer mit einer zur Anbindung des Arylazosulfonats geeigneten funktionellen Gruppe gefunden werden, deren Reaktivität ähnlich der eines Säurechlorids ist. Hierfür schien vor allem das Isocyanatoethylmethacrylat (IEMA) geeignet, dessen Isocyanatgruppe sich für eine Funktionalisierung mit einem Amin eignen sollte (Schema

25). Die hier notwendige Additionsreaktion läuft im Normalfall ohne die Zugabe weiterer Zusatzstoffe (z.B. Base) ab, was zumindest theoretisch für eine einfache Aufarbeitung spricht.



Schema 25: Reaktion von **(AS-NH₂)** mit IEMA.

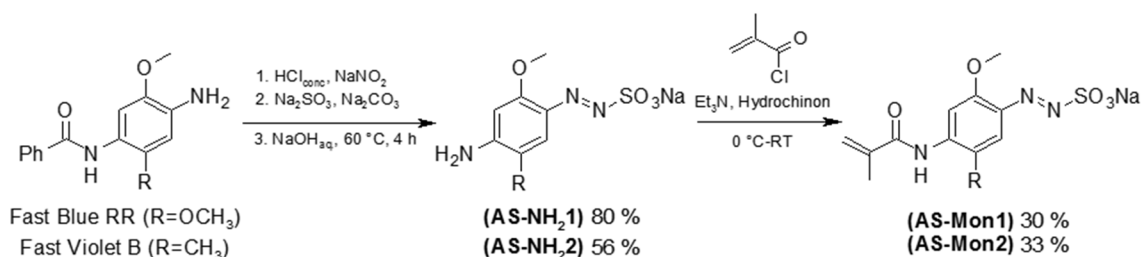
Die Reaktion wurde bei verschiedenen Temperaturen (Raumtemperatur bis 60 °C), über verschiedene Zeiträume und mit verschiedenen Zusätzen durchgeführt. Die exakten Bedingungen und Ergebnisse sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8: Übersicht über die Reaktionsbedingungen bei der Reaktion von **(AS-NH₂1)** mit 1,25 eq IEMA in 6 mmol/ml DMF.

	T [°C]	t [h]	Zusatz	Ergebnis
a)	RT	16	-	Reisoliertes Edukt
b)	40	16	-	Reisoliertes Edukt
c)	40	16	0,05 eq Hydrochinon	Reisoliertes Edukt
d)	50	16	-	Reisoliertes Edukt
e)	50	16	0,05 eq Hydrochinon	Reisoliertes Edukt
f)	60	16	-	Zersetzung
g)	60	16	0,1 eq Hydrochinon	Reisoliertes Edukt
h)	RT	20	0,05 eq Hydrochinon, 2 eq Et ₃ N	Reisoliertes Edukt
i)	60	20	0,05 eq Hydrochinon, 2 eq Et ₃ N	Reisoliertes Edukt

Die Isocyanatgruppe ist ein starkes Elektrophil, welches sogar mit vergleichsweise schwachen Nukleophilen wie Wasser ($\text{pK}_a=31,2$ in DMSO^[201]) oder aliphatischen Alkoholen (z.B. Methanol, $\text{pK}_a=27,9$ in DMSO^[201]) reagiert. In organischen Lösungsmitteln hat Anilin eine mit Wasser oder Alkoholen vergleichbare Basizität ($\text{pK}_a=30,6$ in DMSO^[202]). Es konnte daher angenommen werden, dass Anilin leicht eine Reaktion mit IEMA eingeht. Wie allerdings aus den Ergebnissen in Tabelle 8 zu entnehmen ist, führte keine der Reaktionen zu einem befriedigenden Ergebnis. Zwar konnte durch Zusatz von Hydrochinon als Radikalfänger die Zersetzung des Arylazosulfonats bei 60 °C verhindert werden (Eintrag **g**)), allerdings kam es auch bei dieser Temperatur nicht zur Reaktion zwischen den beiden Edukten. Daraufhin wurde basierend auf Erfahrungen von Burkus und Eckert Triethylamin als Katalysator zur Reaktionslösung gegeben (Einträge **h**) und

i)).^[203] Allerdings führte auch das nicht zum gewünschten Ergebnis, weshalb letztendlich auf die bewährte Monomersynthese mit Methacryloylchlorid zurückgegriffen wurde. Die Reaktion mit den dazugehörigen Ausbeuten ist in Schema 26 dargestellt und wurde hinsichtlich der Aufarbeitung optimiert (siehe Experimentaltail, 5.4.2.1).



Schema 26: Synthese der Arylazosulfonatmonomere **(AS-Mon1)** mit R=OCH₃ und **(AS-Mon2)** mit R=CH₃ über Diazotierung eines aromatischen Amins, Entschützung der zweiten Aminogruppe und Umsetzung dieser mit Methacryloylchlorid.

Für **(AS1)** und **(AS2)**, die benzoylgeschützten Vorstufen von **(AS-NH₂1)** und **(AS-NH₂2)**, wurden UV-Vis-Untersuchungen zur photochemischen Reaktivität in Lösung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 21 und Abbildung 22 dargestellt und sollten aufgrund der hohen strukturellen Ähnlichkeit zwischen den Arylazosulfonatderivaten (Anbindung über Amidgruppe) auch auf die späteren Polymere übertragbar sein.

Beide Derivate zeigen ein Absorptionsspektrum mit zwei Maxima im nahen UV- und im sichtbaren Bereich. Die genauen Werte sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Das Derivat **(AS1)** zeigt ein Absorptionsspektrum, das weiter im sichtbaren Bereich liegt als jenes von **(AS2)**. Dadurch scheint es, als ob auch die Absorbanz bei 400 nm, der für spätere Messungen relevanten Wellenlänge, deutlich höher ist als bei **(AS2)**. Allerdings ist aus den Messwerten (Tabelle 9) ersichtlich, dass die Absorbanzen für letzteres Derivat im gesamten Messbereich deutlich über denen von **(AS1)** liegen. Aus der Berechnung der Extinktionskoeffizienten bei 400 nm ergibt sich dementsprechend auch, dass dieser für beide Derivate bei dieser Wellenlänge etwa gleich hoch ist.

Tabelle 9: Maximale Absorptionswellenlängen und Extinktionskoeffizienten bei verschiedenen Wellenlängen von **(AS1)** und **(AS2)** in Methanol (c=5·10⁻⁵ M).

	$\lambda_{\max,1}$ [nm]	$\epsilon @ \lambda_{\max,1}$ $\left[\frac{L}{\text{mol} \times \text{cm}} \right]$	$\lambda_{\max,2}$ [nm]	$\epsilon @ \lambda_{\max,2}$ $\left[\frac{L}{\text{mol} \times \text{cm}} \right]$	$\frac{A_{400\text{nm}}}{A_{\lambda_{\max,1}}}$	$\epsilon @ 400\text{nm}$ $\left[\frac{L}{\text{mol} \times \text{cm}} \right]$	$\Delta A_{400\text{nm}}^*$
(AS1)	315	4.500	389	4.000	83 %	3.700	-96 %
(AS2)	307	11.800	359	10.300	24 %	2.800	-88 %

* prozentuale Abnahme der Absorbanz bei 400 nm bei Bestrahlung.

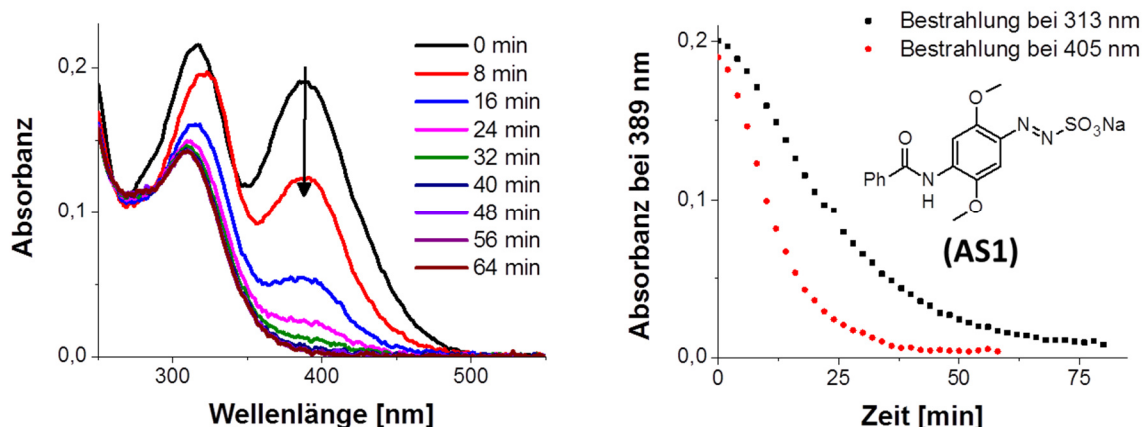


Abbildung 21: Links: Absorptionsspektren von **(AS1)** in Methanol ($c=5 \cdot 10^{-5}$ M) bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 405 nm. Rechts: Verlauf der Absorbanz bei 389 nm während der Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen 313 nm bzw. 405 nm.

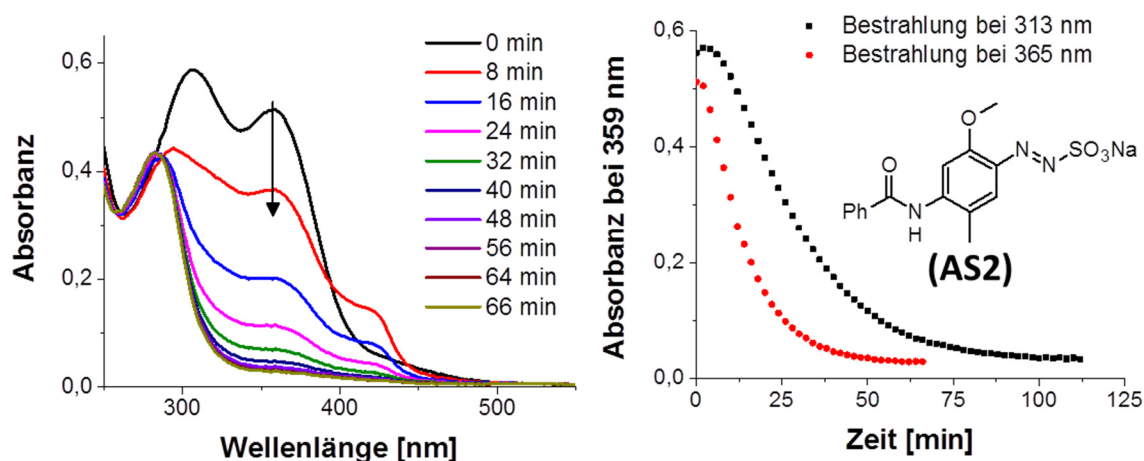


Abbildung 22: Links: Absorptionsspektren von **(AS2)** in Methanol ($c=5 \cdot 10^{-5}$ M) bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 365 nm. Rechts: Verlauf der Absorbanz bei 359 nm während der Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen 313 nm bzw. 365 nm.

Für beide Derivate, **(AS1)** und **(AS2)**, wurde die Photolysereaktionen bei 313 nm und bei 365 nm bzw. 405 nm durchgeführt, was jeweils etwa der Lage der Absorptionsmaxima entsprach. Für beide Substanzen verläuft die Photolyse dabei etwa gleich schnell, das heißt innerhalb von 35-50 min bei Bestrahlung mit der größeren Wellenlänge (respektive 405 bzw. 365 nm) und innerhalb von 75-100 min bei Bestrahlung mit der niedrigeren Wellenlänge (313 nm). Auffällig ist hierbei, dass die Zersetzung bei der Bestrahlung mit Licht niedrigerer Energie (höhere Wellenlänge) entgegen den Erwartungen schneller stattfindet als bei Bestrahlung mit Licht höherer Energie (niedrigere Wellenlänge). Ein Grund hierfür könnte sein, dass bei Wellenlängen unter 320 nm das Abbauprodukt selbst absorbiert und damit nicht die gesamte eingestrahelte Leistung für

die Zersetzungsreaktion zur Verfügung steht. Weiterhin ist denkbar, dass bei Bestrahlung mit der höheren Wellenlänge die chromophore Einheit, also das Azosulfonat, direkt angeregt wird. Dadurch entsteht ein anderer angeregter Zustand als bei der Bestrahlung mit 313 nm, welcher einen schnelleren im Zerfall der Azosulfonatgruppe zur Folge hat.

Neben der photolytischen Zersetzungsreaktion wurde auch die thermische Stabilität der beiden Arylazosulfonatderivate **(AS1)** und **(AS2)** untersucht. Die TGA-Kurven mit dem absoluten und dem differentiellen Masseverlust sind in Abbildung 23 dargestellt. Hier ist zu sehen, dass sich die Temperaturen, bei denen der größte Teil des Abbaus stattfindet, trotz der sehr ähnlichen Struktur um fast 40 °C unterscheiden. Für **(AS1)** ist der Hauptabbau bei 206 °C zu beobachten, bei **(AS2)** hingegen erst bei 243 °C. Die Abbaustufe, die für letzteres Derivat bei etwa 100 °C beobachtet wird, kann dem Verdampfen von restlichem Wasser in der Probe zugeordnet werden, nicht aber einer Zersetzung.

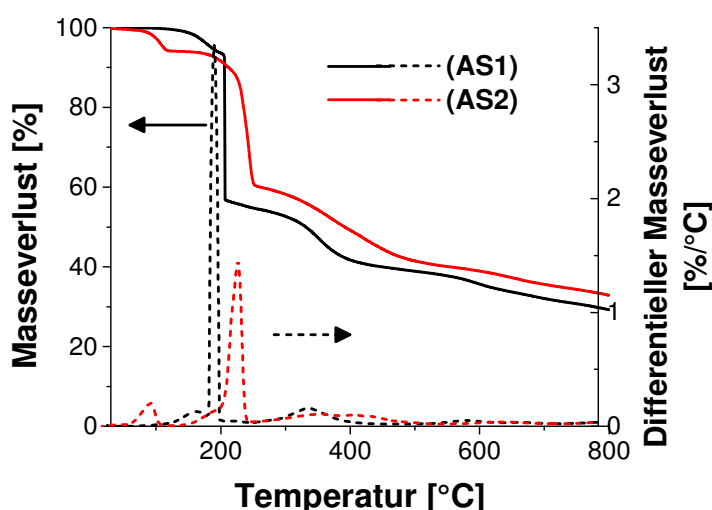


Abbildung 23: TGA-Kurven der Zersetzung von **(AS1)** und **(AS2)**.

Dadurch, dass **(AS1)** und **(AS2)** bei 400 nm in etwa den gleichen Extinktionskoeffizienten aufweisen und auch die Zerfallsprozesse im gleichen Zeitrahmen geschehen, sind beide Substanzen gleich geeignet für die folgenden Untersuchungen. Aufgrund der etwas besseren thermischen Stabilität des methylsubstituierten **(AS2)**, wird im Folgenden jedoch hauptsächlich mit den Derivaten (z.B. **(AS-Mon2)**, **(ASBzCl2)**) dieser Verbindung gearbeitet.

3.2.1.2 RAFT-Polymerisation von (AS-Mon2)

Die freie radikalische Copolymerisation von (AS-Mon1) mit MMA ist bereit in der Literatur bekannt und wird dort in einer Dioxan-Wasser-Mischung (4/1 vol/vol) bei 70 °C über 17 h durchgeführt.^[67, 86] Diese Reaktionsbedingungen wurden für die Versuche zur RAFT-Polymerisation von (AS-Mon2) übernommen. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der polaren Azosulfonate in den meisten gängigen organischen Lösemitteln sollte weiterhin trockenes DMF als Lösungsmittel getestet werden. Hierzu wurde amin-freies DMF (biotech grade, Sigma-Aldrich) verwendet, damit es nicht zur Zersetzung des CTA durch Aminolyse kommen konnte. Mit diesem System wurden in der Arbeitsgruppe schon gute Erfahrungen bei anderen RAFT-Polymerisationen gemacht.^[204-205] Für beide Lösungsmittel wurden verschiedene Zusammensetzungen, Reaktionstemperaturen und Reaktionszeiten getestet. Die Ergebnisse hierzu sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Die dazugehörigen Polymere wurden mittels GPC (Abbildung 24) und ¹H-NMR-Spektroskopie (Abbildung 25) charakterisiert.

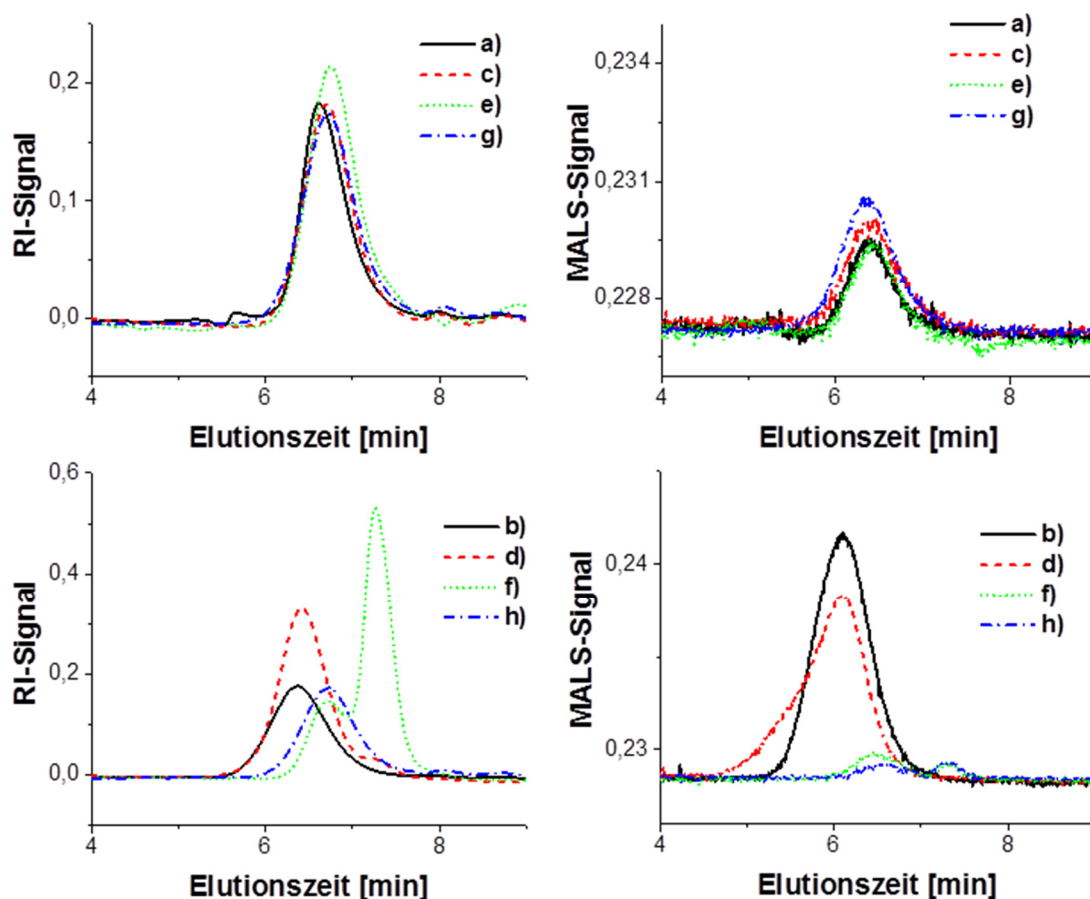


Abbildung 24: GPC-Kurven (in DMAc+3 g/L LiCl) der RAFT-Copolymerisationen von MMA und (AS-Mon2) in DMF (oben) und Dioxan/H₂O (unten). Jeweils links: Signale des RI-Detektors; rechts: MALS-Detektor.

Tabelle 10: Übersicht der Ergebnisse der Copolymerisation von **(AS-Mon2)** mit MMA (Verhältnis 1/3) bei 70 °C. [Mon]/[CTA]/[AIBN]=40/1/0,5. 1,75 ml/mmol Lösungsmittel, $M_{n,th,100\%}=6.000$ g/mol.

	t [h]	Lösungs- mittel	$M_{n,GPC}^4$ [g/mol]	\bar{D}^4	$M_{n,GPC}^5$ [g/mol]	\bar{D}^5	Anmerkungen
a) ¹	18	DMF	14.600	1,21	2.800	3,13	NMR: sehr wenig (AS-Mon2) eingebaut
b) ¹	18	Dioxan/ H ₂ O	51.800	1,16	42.800	1,31	NMR: fast kein (AS-Mon2) eingebaut
c)	16	DMF	12.400	1,23	2.500	3,44	-
d)	16	Dioxan/ H ₂ O	11.900	1,67	4.300	5,77	GPC: Schulter bei hohen Molmassen
e)	10	DMF	9.400	1,16	2.000	3,20	-
f)	10	Dioxan/ H ₂ O	1.700	2,91	500	4,30	GPC: bimodal
g) ²	17	DMF	16.000	1,24	2.600	3,61	NMR: wenig (AS-Mon2) eingebaut
h) ²	17	Dioxan/ H ₂ O	1.200	2,96	300	4,21	GPC: bimodal
FRP ³	17	Dioxan/ H ₂ O	-	-	28.800	6,33	-

¹ [Mon]/[CTA]/[AIBN]=97/1/0,5, **(AS-Mon2)**/MMA = 1/9; ² Reaktionstemperatur 60 °C; ³ FRP von **(AS-Mon1)** unter Literaturbedingungen: [Mon]/[AIBN]=44/1, **(AS-Mon1)**/MMA = 2/3; ⁴ Messung in DMAc+3 g/L LiCl, M_n und \bar{D} berechnet mit LS und ohne linearen Fit; ⁵ M_n und \bar{D} berechnet mit LS und mit linearem Fit (Proben **a**) & **c-h**): $dn/dc = 0,090$ ml/g, entspricht dem Mittelwert des dn/dc aus allen Messungen; **b**) 0,084 ml/g; **FRP**: 0,121 ml/g).

Bei der Aufarbeitung der Polymerisationslösung und der anschließenden Charakterisierung des Polymers kam es zu verschiedenen Problemen. Zum einen gestaltete sich die gravimetrische Bestimmung des Umsatzes schwierig, da beim Ausfällen des Polymers in Diethylether oft Reste des Arylazosulfonat-Monomers vorlagen. Diese wären nur durch mehrtägige Dialyse zu entfernen gewesen, was wiederum zu Ausbeuteverlusten und damit einer Verfälschung des für den Umsatz bestimmten Wertes zur Folge gehabt hätte. Deshalb wurde auf die Angabe eines Umsatzes und damit auch umsatzbezogenen theoretischen Molmassen für die Polymerisationen verzichtet. Die theoretische Molmasse bei 100 % Umsatz der eingesetzten Monomere betrug 6.000 g/mol. Der Blick auf die mit GPC gemessenen niedrigen Molmassen (berechnet mit LS und linearem Fit, **Fehler! Ungültiger Eigenverweis auf Textmarke.**) zeigt, dass der Umsatz für fast alle Reaktionen deutlich unter 100 % gelegen haben

muss. Die einzige Ausnahme bildet hier Eintrag **b)** aus **Fehler! Ungültiger Eigenverweis auf Textmarke..** Hier wurde interessanterweise ein Polymer mit einer sehr hohen molaren Masse und einer relativ engen verteilten Molmassenverteilung erhalten. Da gleichzeitig nur wenig (**AS-Mon2**) in das Polymer eingebaut wurde, könnte das auf eine bevorzugte Polymerisation von MMA unter diesen RAFT-Bedingungen hindeuten.

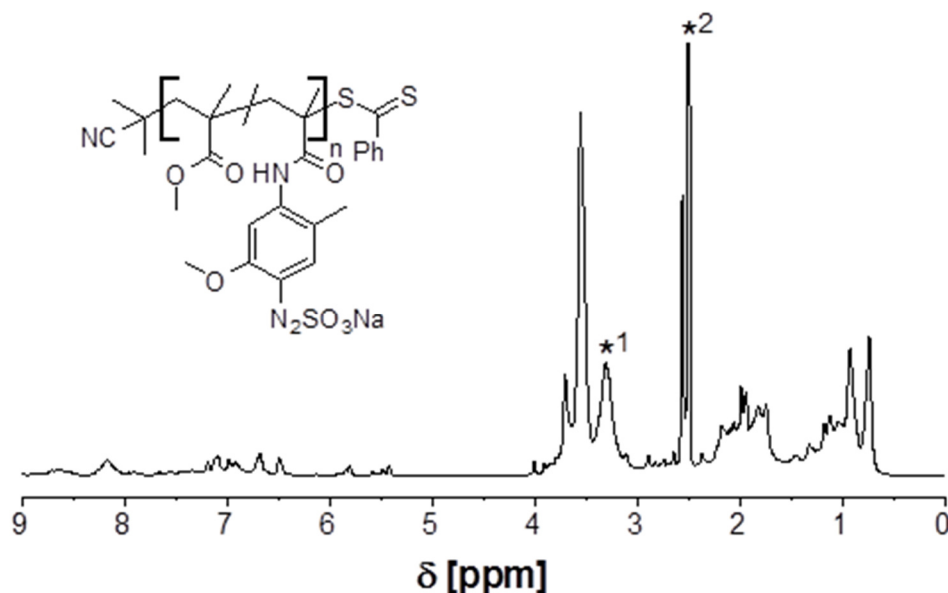


Abbildung 25: ^1H -NMR-Spektrum des Copolymers
P(MMA-*co*-(**AS-Mon2**)) in DMSO-d_6 . *1 Wasser, *2 DMSO-d_5 .

Ein weiteres Problem stellte eine akkurate Molmassenbestimmung dar. Die ionische Azosulfonatgruppe im Polymer wechselwirkt vergleichsweise stark mit dem Säulenmaterial der GPC, was vor allem bei kleinen Molmassen zu großen Abweichungen vom realen Wert führen kann. Diese Methode liefert damit zwar Werte, die es ermöglichen, die Polymere miteinander zu vergleichen, absolut gesehen aber vermutlich falsch sind. Eine Endgruppenanalyse über NMR zur Bestimmung der Molmasse konnte nicht durchgeführt werden, da die Signale der Dithioesterendgruppe von einer Vielzahl anderer Signale überlagert wurden (Abbildung 25).

Um dieses Problem zu umgehen, wurde zur Berechnung der Molmassen und der Dispersitäten der Polymere aus den GPC-Kurven eine probenspezifische Kalibrierung durchgeführt. Dafür wird der lineare Verlauf der Molmassen in Abhängigkeit der Elutionszeit im niedermolekularen Bereich verlängert. Hierfür wurde das mittlere Brechungsindexinkrement aus allen Messungen bestimmt und dann für die Berechnungen genutzt. In Tabelle 10 ist der Vergleich der M_n und \bar{D} mit und ohne probenspezifische Kalibrierung aufgeführt. Dieser zeigt, dass tatsächlich eine große Diskrepanz zwischen den gemessenen Werten auftritt. Die nicht kalibrierten Messungen zeigten Polymere

mit wie ursprünglich erhofften eng verteilten Molmassendistributionen, aber hohen Molmassen, welche zum Beispiel auf eine ungenügende Initiatoreffizienz hinweisen würden. Die probenspezifische Kalibrierung zeigt jedoch, dass Materialien mit niedrigen Molmassen (Umsatz kleiner 100 %) und breit verteilten Molmassenverteilungen vorlagen.

Zu Beginn wurde die Reaktion mit einem Anteil von 10 % Azosulfonatmonomeranteil in DMF und Dioxan/ H₂O bei 70 °C über Nacht durchgeführt (Tabelle 10, Einträge **a**) und **b**), wie in der Literatur beschrieben. Die erhaltenen GPC-Kurven waren zwar monomodal, allerdings lag die erhaltene Molmasse in Dioxan/H₂O weit über dem theoretischen Wert für einen Umsatz von 100%. Weiterhin sind in den ¹H-NMR-Spektren beider Polymere nur geringe Anteile an Comonomer zu erkennen. Das lässt auf einen bevorzugten Einbau des MMA in die Kette schließen, was vermutlich vor allem auf dem sterischen Anspruch von **(AS-Mon2)** beruht.

Daraufhin wurde das Verhältnis von **(AS-Mon2)** zu MMA erhöht. Für die folgenden Reaktionen ist klar erkenntlich, dass das Lösemittelsystem Dioxan/H₂O für eine kontrolliert-radikalische Copolymerisation gänzlich ungeeignet ist. Die erzielten Molmassenverteilungen sind durchweg sehr breit bzw. sogar bimodal (Tabelle 10, Einträge **f**) & **g**). Darüber hinaus liegen die zahlenmittleren Molmassen nach Reaktion bei 70 °C über Nacht entweder markant über der theoretischen Molmasse $M_{n,th}$. (Tabelle 10, Eintrag **b**) oder nach 10 h bei 70 °C (Eintrag **f**) bzw. über Nacht bei 60 °C (Eintrag **h**) weit darunter.

In DMF wiederum sind die Ergebnisse insgesamt homogener und die Molmassen in einem engeren Bereich. Allerdings sind die hier erzielten Dispersitäten \bar{D} viel zu groß für eine kontrolliert-radikalische Polymerisation. Das beste Ergebnis wurde bei einer Temperatur von 70 °C und einer Reaktionszeit von 10 h (Tabelle 10, Eintrag **e**) erzielt, allerdings ist auch hier eine Dispersität von 3,20 bei einer niedrigen Molmasse von 2.000 g/mol nicht zufriedenstellend.

Weiterhin ist im ¹H-NMR-Spektrum keine definierte Struktur im Aromatenbereich erkennbar (Abbildung 25). Zwar lassen sich die polymertypisch verbreiterten Signale der Methyl- und der Methoxygruppe des Arylazosulfonats bei 2,2 ppm bzw. bei 3,7 ppm wiederfinden, jedoch zeigt sich im aromatischen Bereich eine komplexe Vielfalt an Signalen. Zwischen 6,5 und 8 ppm sollten typischerweise nur die Signale der zwei aromatischen Protonen sowie des Amidprotons zu finden sein. Die hier ebenfalls vorhandenen undefinierten Signale sprechen somit für eine Vielzahl von Nebenreaktionen. Denkbar

ist beispielsweise, dass die Azosulfonatgruppe über den relativ langen Reaktionszeitraum entgegen den Erwartungen sich doch thermisch teilweise zersetzt. Dadurch kann es zur Bildung von phenolischen Nebenprodukten, zu Kopplungsreaktionen zwischen den Ketten oder zur Initiierung von Seitenkettenwachstum durch die in Radikale zerfallenden Azosulfonate an der Kette kommen. All dies würde zur beobachteten erhöhten Dispersität der Probe führen (Tabelle 10). Die denkbar große Vielfalt an verschiedenen Strukturen ist dann auch für die Vielzahl an verschiedenen Signalen im Aromatenbereich verantwortlich.

Bei einem idealen Verlauf der Polymerisation sollten weiterhin die Signale für die Dithioesterendgruppe im ^1H -NMR-Spektrum zu sehen sein. Falls diese hier vorhanden ist, werden ihre Signale allerdings von der Vielzahl anderer Signale überlagert. Um die Präsenz der Endgruppe zu verifizieren, sollte eine Blockcopolymerisation mit Styrol als zweitem Block und P(MMA-*co*-(**AS-Mon2**)) also Makro-CTA durchgeführt werden. Die GPC-Kurven zu diesem Versuch sind in Abbildung 26 zu sehen.

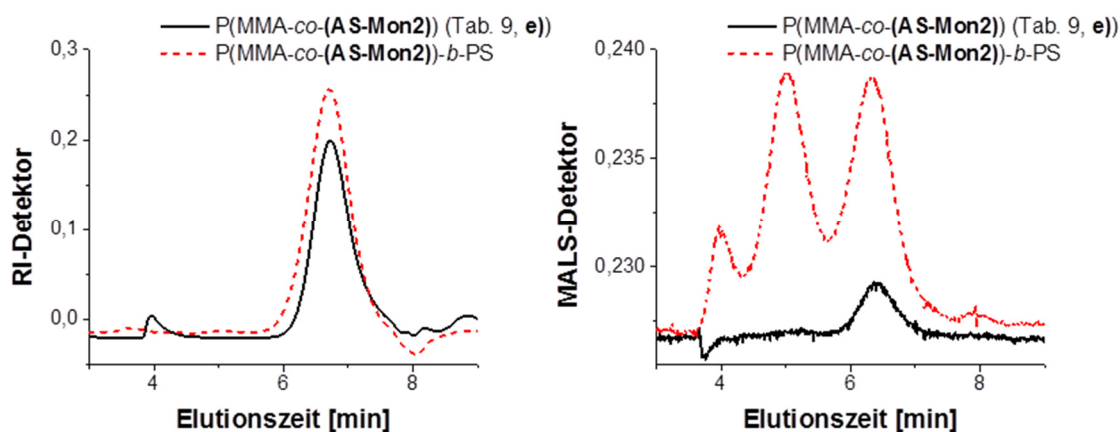


Abbildung 26: GPC-Kurven (in DMAc+3 g/L LiCl) von P(MMA-*co*-(**AS-Mon2**)) (Tab. 9, e)) und dem Resultat einer Blockcopolymerisation mit Styrol.

Zwar sind im ^1H -NMR-Spektrum des vermeintlichen Blockcopolymers mehr Signale im Aromatenbereich zu erkennen als für das Makro-CTA, jedoch zeigen die GPC-Kurven, dass das P(MMA-*co*-(**AS-Mon2**)) nach der Blockcopolymerisation nahezu unverändert vorliegt. Hinzugekommen sind zwei Signale bei niedrigen Elutionszeiten und damit hohen Molmassen, die gut im größsensensitiven Lichtstreuungssignal sichtbar sind, aber nicht im konzentrationsabhängigen RI-Signal, was für eine niedrige Konzentration dieser großen Moleküle spricht. Diese Signale können zum Beispiel durch FRP von Styrol, durch den radikalischen Zerfall der Azosulfonatgruppen oder durch das zugegebene AIBN initiiert worden sein. Idealerweise wäre eines der beiden neuen Signale einem

tatsächlichen Blockcopolymer P(MMA-*co*-(**AS-Mon2**))-*b*-PS zuzuordnen. Allerdings wäre eine Auftrennung der verschiedenen Polymere nicht möglich und eine Charakterisierung damit unmöglich.

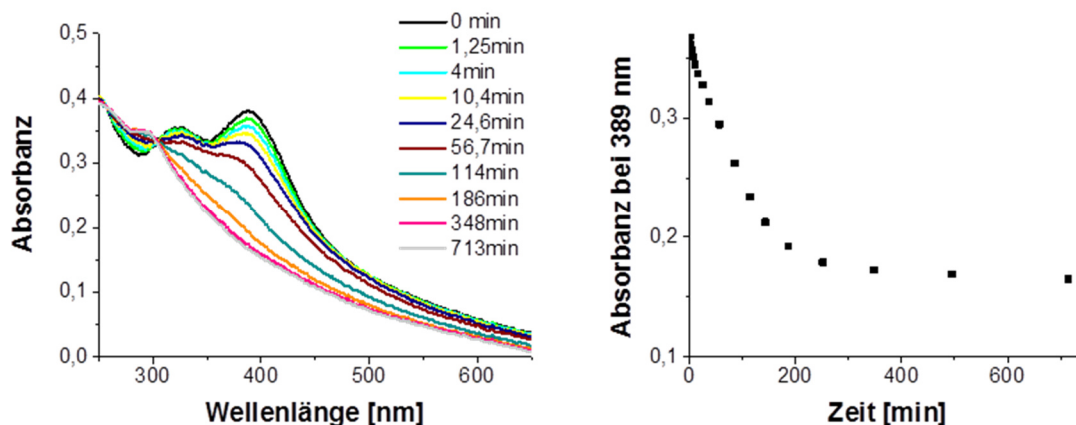


Abbildung 27: UV-Vis-Absorptionsspektren bei der Bestrahlung bei 405 nm von P(MMA-*co*-(**AS-Mon2**)) auf Quarzglas (links) und die Abnahme der Absorption bei 389 nm über der Zeit (rechts).

Trotz der zuvor diskutierten Ergebnisse wurde eine kinetische Untersuchung der Photolyse des azosulfonathaltigen Copolymers in einer dünnen Schicht mit UV-Vis-Spektroskopie durchgeführt (siehe Abbildung 27). Die Ergebnisse zeigen, dass die synthetisierten Polymere zum einen noch bis weit in den sichtbaren Bereich hinein absorbieren (Absorbanz noch ca. 0,05 bei 650 nm). Da das später polymeranalog synthetisierte Copolymer in diesem Bereich keine Absorption mehr zeigt, kann daraus geschlossen werden, dass dieses optische Verhalten eine Folge der Nebenreaktionen während der Polymerisation ist, bei der aromatische Derivate mit höheren Absorptionswellenlängen gebildet werden. Weiterhin ist zu beobachten, dass die Absorbanz bei 389 nm, dem Absorptionsmaximum des Polymers, während der Bestrahlung auf nur etwa 50 % des Ausgangswertes sinkt. Das liegt vermutlich ebenfalls an der Absorbanz der während der Polymerisation gebildeten Nebenprodukte in diesem Bereich. Allerdings ist zu erkennen, dass noch funktionelle Azosulfonateinheiten im Material vorliegen, die sich bei Bestrahlung zersetzen können. Trotz der beträchtlichen Anzahl an Nebenreaktionen deuten die Ergebnisse also darauf hin, dass nach der Polymerisation immer noch ein größerer Anteil dieser funktionellen Einheiten im Polymer vorliegt.

Abschließend ist zu sagen, dass die kontrolliert-radikalische Polymerisation eines Arylazosulfonatmonomers sehr schwierig ist und im Rahmen dieser Arbeit nach den diskutierten Ergebnissen nicht weiter verfolgt wurde. Die Gründe hierfür liegen den Ergeb-

nissen zufolge vor allem in der hohen Reaktivität der funktionellen Gruppe, deren Zerfallsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur exponentiell ansteigt. Um die Ergebnisse in folgenden Arbeiten zu optimieren, wäre es nötig, die Temperatur weiter zu reduzieren, ohne jedoch die Reaktionszeit zu sehr zu verlängern. Für dieses Vorhaben muss außerdem ein CTA gefunden werden, dessen Fragmentation auch schon bei niedrigeren Temperaturen ausreichend schnell verläuft. Weiterhin sollten weitere organische Lösungsmittel getestet werden, die in der Lage sind sowohl das polare Azosulfonat als auch das deutlich hydrophobere MMA zu lösen. Hierfür kommen zum Beispiel auch DMSO und DMAc in Frage.

3.2.2 Polymeranaloge Einführung von Arylazosulfonateinheiten

Aufgrund der genannten Schwierigkeiten bei der definierten Polymerisation des funktionellen Arylazosulfonatmonomers sollte diese Einheit über eine polymeranaloge Reaktion ins Polymer eingebracht werden. Für diese Strategie sollte eine hocheffiziente Reaktion gefunden werden, die eine möglichst vollständige Modifizierung eines geeigneten Ausgangspolymers ermöglicht. Wichtig für die Auswahl der Reaktion war dabei die Stabilität der Azosulfonatgruppe unter den nötigen Bedingungen (z.B. Temperatur, pH-Wert). Eine Reaktion, die bei Raumtemperatur durchgeführt werden kann, galt hierfür als ideal. Zu vermeiden waren niedrige pH-Werte, da das Natriumsalz des Arylazosulfonats bei hoher Konzentration von H^+ zur analogen Säure protoniert wird, bei welchem eine schnelle Isomerisierung der $N=N$ -Doppelbindung aufweist, was zu einem Zerfall in das instabile Diazoniumsalz führt.^[81] Weiterhin sollte die Reaktion auch in einem Lösungsmittel durchführbar sein, das zum einen das Polymer und zum anderen auch das Arylazosulfonat lösen kann. Dies sollte vor allem in polaren organischen Lösungsmitteln wie DMF, DMSO und DMAc möglich sein. All diese Bedingungen erfüllt die Cs_2CO_3 -vermittelte Veresterung bzw. Veretherung eines aliphatischen Alkohols oder einer Säure mit einem Halogenid.^[24, 123, 206] Die Reaktion kann bei hohen pH-Werten und relativ niedrigen Temperaturen (idealerweise Raumtemperatur) durchgeführt werden. Unter diesen Bedingungen konnte die Stabilität der Arylazosulfonatgruppe auch in Lösung und im Dunklen über mehrere Tage als hoch vermutet werden.

Als polymere Ausgangsmaterialien für diese Synthese kamen somit zum einen säurehaltige Copolymere für eine Veresterung infrage, zum anderen Polymere mit Hydroxygruppen für eine Veretherung. Beide Funktionalitäten können einfach über RAFT-Copolymerisation funktioneller Monomere mit MMA in das Material eingebracht werden. Da im weiteren Verlauf der Arbeiten keine Veresterung der funktionellen Gruppen im

P(MMA-*co*-MAA) erreicht werden konnte, wird im Folgenden nur auf die Synthese der HEMA-haltigen Copolymere, sowie auf die Ergebnisse der Umsetzung dieser mit den Arylazosulfonatderivaten eingegangen.

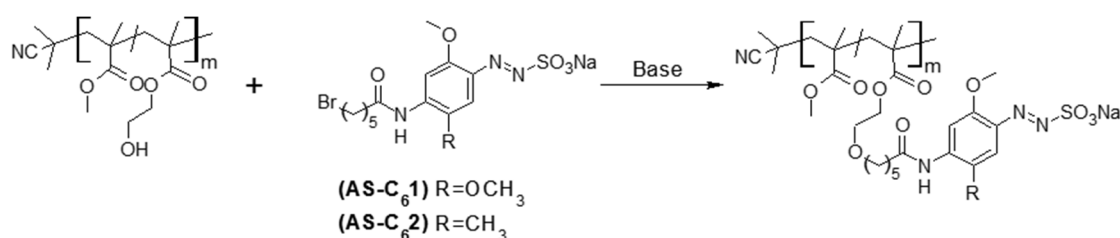
Tabelle 11: Ergebnisse der RAFT-Polymerisation von TMS-HEMA mit MMA bei 70 °C über 12 h in 0,25 ml/mmol Anisol. [Mon]/[CTA]/[AIBN] = 135-150/1/0,1. Das Monomerverhältnis entsprach laut ¹H-NMR dem jeweils in die Kette eingebauten Anteil.

			Vor TMS-Entschätzung			Nach TMS-Entschätzung		
	<div>MMA HEMA</div>	Umsatz [%]	M _{n,th.} [g/mol]	M _{n,GPC} ^{*1} [g/mol]	Đ ^{*1}	M _{n,th.} [g/mol]	M _{n,GPC} ^{*2} [g/mol]	Đ ^{*2}
a)	95/5	59	9.600	17.000	1,26	9.100	15.300	1,25
b)	90/10	44	6.700	13.000	1,27	6.300	11.300	1,25
c)	75/25	56	10.100	17.500	1,27	8.700	8.100	1,12

* in DMAc+3 g/L LiCl, Berechnung M_n und Đ mit LS und linearem Fit; ¹ dn/dc=0,072 ml/g; ² dn/dc=-0,079 ml/g.

P(MMA-*co*-HEMA) wurde über RAFT-Copolymerisation von TMS-geschütztem HEMA und MMA bei 70 °C über 12 h in Anisol hergestellt. Die Freisetzung der HEMA-Gruppe fand anschließend in salzsaurer THF-Lösung statt. Die Ergebnisse dieser Polymerisationen sind in Tabelle 11 dargestellt.

Als Ausgangsmaterial für die folgenden Reaktionen wurde das Copolymer mit M_n=8.100 g/mol, Đ=1,12 und 25 % HEMA-Anteil gewählt (Tabelle 11, Eintrag **c**)), um bei Gelingen der Reaktion ein möglichst stark absorbierendes Azosulfonatpolymer zu erhalten.

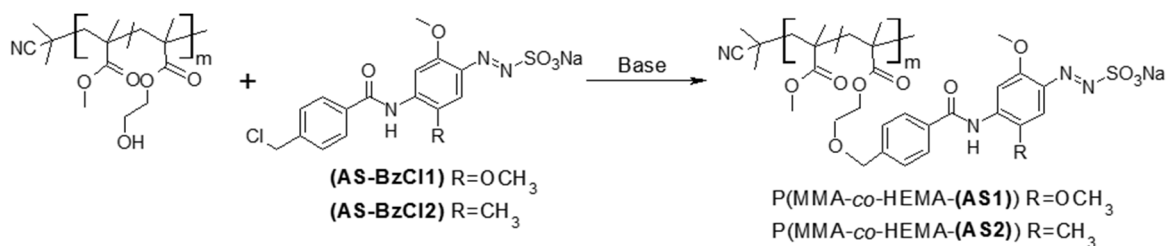


Schema 27: Polymeranaloge Reaktion zur Einführung von Arylazosulfonateinheiten.

Für die Reaktion mussten weiterhin die Derivate der Azosulfonate synthetisiert werden, die eine geeignete Halogenidgruppe tragen. Zum einen wurden dafür durch Umsetzung von (AS-NH₂1) bzw. (AS-NH₂2) mit Bromhexanoylchlorid Derivate mit einer aliphatischen Kette mit terminaler Bromidgruppe synthetisiert ((AS-C₆Br1) bzw. (AS-C₆Br2)). Diese sollte dann mit P(MMA-*co*-HEMA) umgesetzt werden, um das arylazosulfonathaltige Copolymer zu erhalten. Die aliphatische Kette hatte dabei die Funktion

eines flexiblen Spacers vom Azosulfonat zum Polymer. Die Reaktion ist in Schema 27 dargestellt.

Zum anderen wurde die Amine **(AS-NH₂1)** und **(AS-NH₂2)** Amin mit 4-(Chloromethyl)-benzoylchlorid zu **(AS-BzCl1)** und **(AS-BzCl2)** umgesetzt, um die Funktionalität auch über einen chemisch stabileren Amid-gebundenen Spacer ins Polymer einbringen zu können. Die Reaktion hierfür ist in Schema 28 gezeigt.



Schema 28: Polymeranaloge Reaktion zur Einführung von Arylazosulfonateinheiten.

Die ersten Versuche zur polymeranalogen Einführung der Azosulfonatgruppe wurden mit Hexylbromid-Derivaten durchgeführt. Bei der Kombination aus einer Bromidgruppe als guter Abgangsgruppe und einer starken Base schien es wahrscheinlich, dass die Reaktion problemlos funktionieren würde. Allerdings führte die Reaktion mit Cs₂CO₃ nicht zur Anbindung an das Polymer. Vermutlich ist der Grund hierfür, dass die Hydroxygruppe mit der verwendeten Base nicht stark genug deprotoniert wird und damit nicht nukleophil genug ist. Darum wurde die Reaktion auch noch einmal mit Cäsiumhydroxid und Natriumhydrid durchgeführt. Das Polymer wurde erst mit der Base in Lösung gebracht und etwa eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt, um eine möglichst quantitative Deprotonierung zu erreichen. Erst im Anschluss daran wurde das Arylazosulfonatderivat hinzugegeben. Allerdings führten auch diese Reaktionen nicht zum gewünschten Ergebnis. Der Grund hierfür könnte die Hydrolyse der Bromidgruppe sein. Obwohl in wasserfreiem DMF gearbeitet wurde, konnte nicht ausgeschlossen werden, dass über die äußerst hygroskopischen Basen Wasser in die Reaktionslösung eingetragen wurde. Hierdurch lagen dann in der Reaktionslösung auch Hydroxidionen vor, die eine nukleophile Substitutionsreaktion mit dem bromsubstituierten Kohlenstoff eingehen können. Da die Hydroxidionen basischer und damit auch nukleophiler sind als aliphatische Hydroxygruppen, wäre diese Reaktion bevorzugt, was die Theorie untermauert.

Aus diesem Grund wurde die Reaktion als nächstes mit den Benzylchloridderivaten der Azosulfonate durchgeführt. Diese Halogenidgruppe ist stabiler gegen Hydrolyse als Bromide. Für die Reaktion von **(AS-BzCl2)** mit dem HEMA-Copolymer in Anwesenheit

von Cs_2CO_3 gelang die Reaktion. In Abbildung 28 ist das ^1H -NMR-Spektrum des resultierenden Polymers mit Zuordnung der wichtigsten Signale abgebildet. Die polymertypisch verbreiterten Signale im Aromatenbereich und bei 3,9 und 2,2 ppm weisen auf einen erfolgreichen Einbau der Azosulfonate hin. Über 2D-NMR-Spektroskopie konnte die Zuordnung der Protonensignale zu den jeweiligen Kohlenstoffsignalen bestätigt werden.

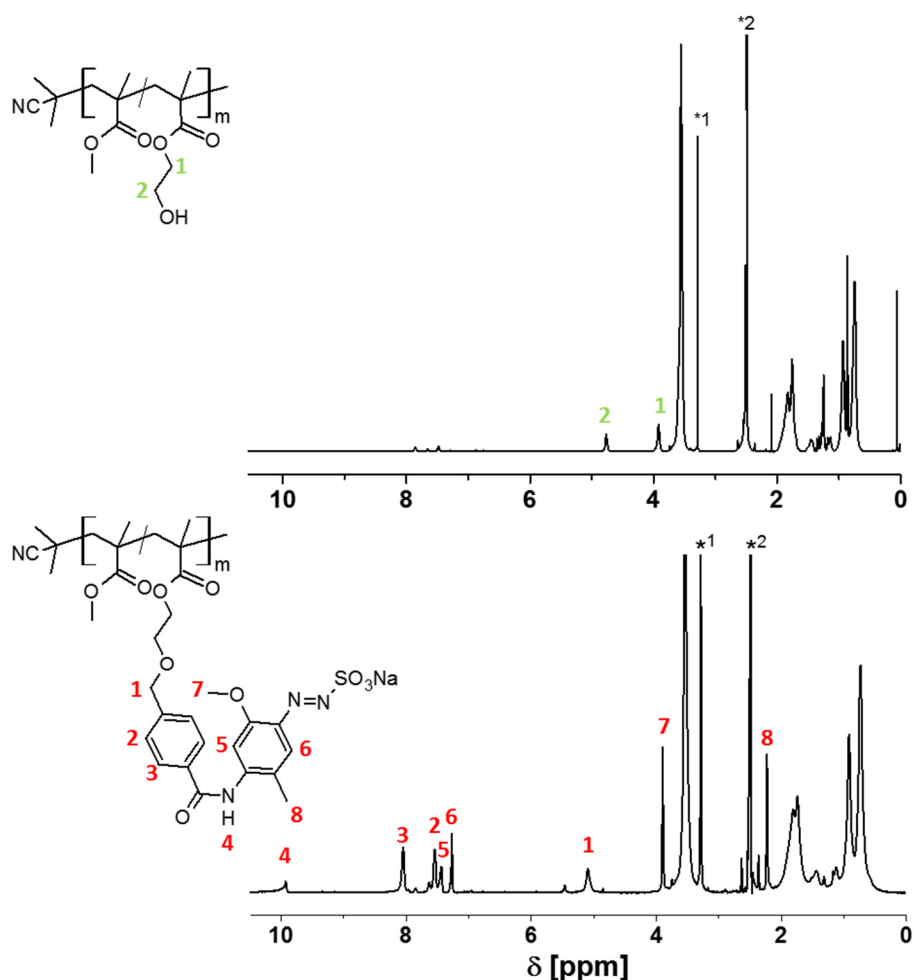


Abbildung 28: ^1H -NMR-Spektrum des Copolymers $\text{P}(\text{MMA-co-HEMA-(AS2)})$ in DMSO-d_6 . *1 Wasser, *2 DMSO-d_5

Trotz der auf den ersten Blick positiven Ergebnisse fällt in allen aufgenommenen NMR-Spektren dieses Polymers auf, dass die Signale der $\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O}$ -Protonen der HEMA-Einheit fehlen. Im ^1H -NMR-Spektrum sollten sie zwischen ca. 4 und 5 ppm erscheinen, im ^{13}C -NMR-Spektrum zwischen 60 und 70 ppm. In diesen Bereichen ist jedoch bei beiden Spektren kein einziges Signal vorhanden. Theoretisch wäre es möglich, dass Umesterungen stattfinden. Allerdings stellt sich die Frage, warum diese selektiv am HEMA-Comonomer auftreten, obwohl diese strukturell dem MMA sehr ähnlich ist, und warum hier jede Einheit betroffen ist. Denkbar ist also eher, dass zum Beispiel eine

Verbreiterung der Signale durch unterschiedliche Löslichkeiten im NMR-Lösungsmittel oder durch eingeschränkte Mobilität der Seitenkette eine Rolle spielt. Eine endgültige Erklärung für die Abwesenheit der Signale konnte jedoch nicht gefunden werden.

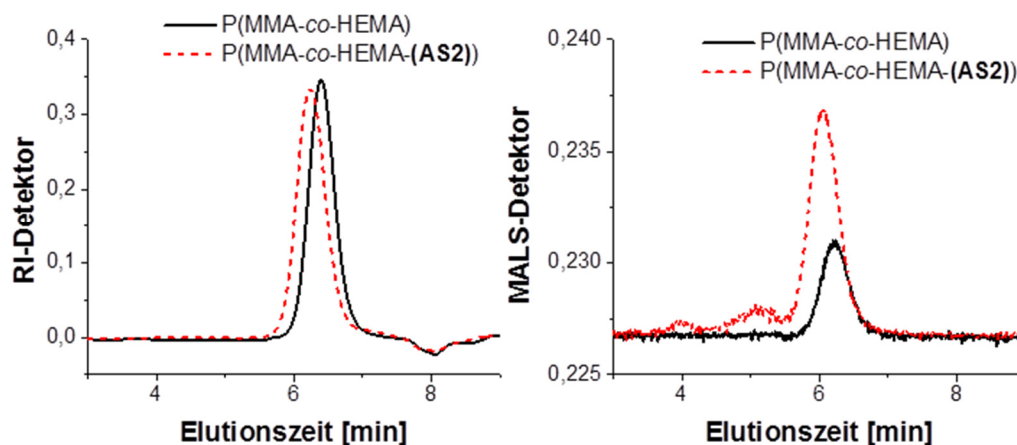


Abbildung 29: GPC-Kurven von P(MMA-co-HEMA) und P(MMA-co-HEMA-(AS2)) in DMAc und 3 g/L LiCl.

In Abbildung 29 sind die GPC-Kurven des Ausgangspolymers und des Produktes abgebildet. Man sieht eindeutig die Verringerung der Elutionszeit des modifizierten Polymers und damit der Erhöhung der molaren Masse. Die Auswertung der Elutionskurven ohne probenspezifische Kalibrierung ergab eine Molmasse von 25.400 g/mol und eine Dispersität von etwa 1,2 ($dn/dc = 0,089$ ml/g). Mit einer probenspezifischen Kalibrierung des Signals des MALS-Detektors konnte eine Erhöhung der Molmasse auf $M_n = 15.100$ g/mol ($D = 2,17$, $dn/dc = 0,090$ ml/g) festgestellt werden. Basierend auf der Ausgangsmolmasse des eingesetzten P(MMA-co-HEMA) wurde die theoretisch zu erreichende Molmasse mit $M_n = 15.300$ g/mol berechnet. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem gemessenen überein. Trotzdem darf nicht außer Acht gelassen werden, dass die hier verwendeten Polymere aufgrund ihrer hohen Polarität vermutlich stark mit dem Säulenmaterial der GPC wechselwirken, wodurch es zu einer Verfälschung des Ergebnisses der Molmassenberechnung kommt, die auch durch eine probenspezifische Kalibrierung nicht vollständig ausgeglichen werden kann.

Da die NMR-Spektren zeigten, dass die Arylazosulfonatgruppe selbst noch intakt war, wurde auch dieses Polymer als dünne Schicht auf einen Quarzglasträger aufgebracht. Während der anschließenden Bestrahlung wurde die dabei stattfindende Photolyse-reaktion mittels UV-Vis-Spektroskopie verfolgt. Die Absorptionsspektren während der Reaktion sowie der Verlauf der Absorbanz bei 365 nm über der Zeit sind in Abbildung 30 dargestellt.

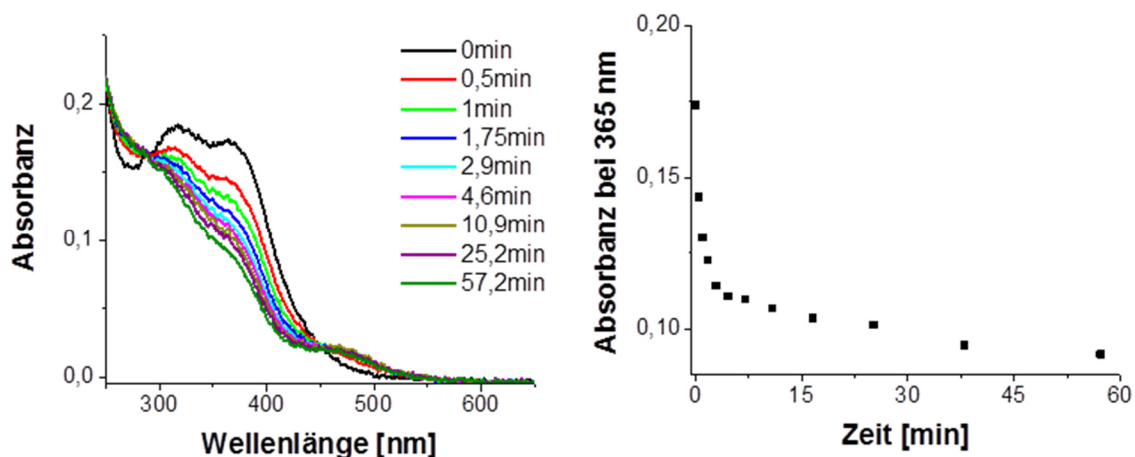


Abbildung 30: UV-Vis-Absorptionsspektren bei der Bestrahlung mit 365 nm von P(MMA-co-HEMA-(**AS2**)) auf Quarzglas (links) und die Abnahme der Absorption bei 365 nm über der Zeit (rechts).

Im Gegensatz zu dem im vorherigen Kapitel über RAFT-Polymerisation synthetisierten Polymer absorbiert dieses Polymer oberhalb von 500 nm kein Licht mehr. Allerdings sinkt auch hier die Absorption bei 400 nm nicht wie bei (**AS2**) in Lösung (Abbildung 22) auf fast 0 ab. Der Grund dafür ist die Bildung anderer Nebenprodukte in der festen Schicht als in Lösung. Durch Vernetzungsreaktionen in der Schicht werden aromatische Strukturen gebildet, die auch im nahen UV-Vis-Bereich noch vergleichsweise stark absorbieren. Das sollte für die Messungen im nächsten Kapitel allerdings kein Problem darstellen, da die Detektion der bei Bestrahlung entstehenden Strukturen nicht über optische Methoden, sondern über Änderungen im E-Modul per AFM detektiert werden soll.

3.2.3 Präparation und Bestrahlung dünner Schichten

Nach erfolgreicher Synthese des definierten azosulfonathaltigen Copolymers P(MMA-co-HEMA-(**AS2**)) sollte dieses nun als dünne Schicht mit fs-gepulstem Laserlicht bestrahlt werden. Mittels nicht-linearer optischer Effekte sollten Strukturen in die Schichten eingebracht werden, die letztendlich möglichst kleiner als 100 nm werden sollten. Hierfür wurden wiederum zuerst Vorversuche im μm -Maßstab durchgeführt. Einerseits sollte geklärt werden, ob die anvisierte Reaktion mit den gewählten Mitteln detektierbar ist und ob sie andererseits nur durch SHG, Zweiphotonenabsorption oder beide Effekte gleichzeitig ausgelöst wird. Hierfür wurde zunächst eine dünne Schicht

des Copolymers P(MMA-*co*-HEMA-(**AS2**)) auf einen Siliziumwafer aufgebracht[†]. Diese wurde dann durch ein TEM-Grid mit etwa 25 μm großen Öffnungen mit dem Weißlicht einer Quecksilberdampflampe bestrahlt.

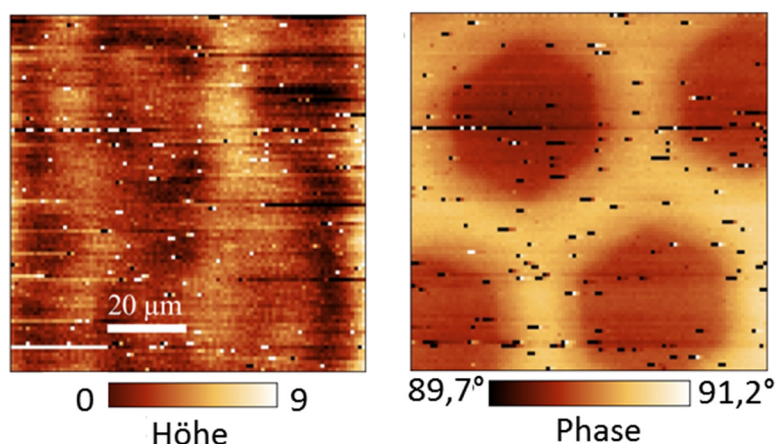


Abbildung 31: AFM-Scans einer durch ein TEM-Grid mit einer Hg-Dampflampe bestrahlten dünnen Schicht P(MMMA-*co*-HEMA-(**AS2**)) auf einem Siliziumwafer.

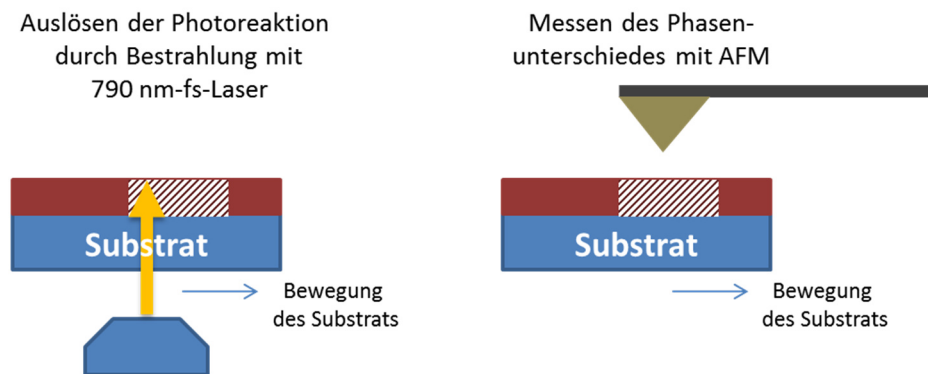
Links: Höhenbild. Rechts: Phasenkontrast.

In Abbildung 31 sind die AFM-Scans der Probe zu sehen, welche das Muster des TEM-Gitters widerspiegeln. Hierbei werden im Phasenkontrastbild (rechts) die bestrahlten Flächen dunkel und die bedeckten (nicht bestrahlten) Flächen hell dargestellt. Dunkel bedeutet, dass ein erhöhter Phasenkontrast (also eine messbare Änderung der Phase des schwingenden AFM-Cantilevers) vorhanden ist, was auf einen erhöhten E-Modul der Schicht die Vernetzungsreaktionen zurück zu führen ist. Die heller dargestellten Flächen sind hingegen unvernetzt und haben daher einen unveränderten Phasenkontrast. Dies zeigt, dass die Vernetzungsreaktion nur im bestrahlten Bereich stattfinden konnte, was dem Ziel entspricht. Das Höhenbild (links) zeigt hingegen keine Strukturen des TEM-Gitters, was zeigt, dass die detektierten Phasenkontraste überwiegend durch die Vernetzung hervorgerufen und nicht durch die Topographie der Probe beeinflusst sind.

Im Anschluss an diesen Versuch wurden dünne Schichten des Polymers auf Glas und auf LiNbO_3 hergestellt und mit fs-gepulstem Laserlicht der Wellenlänge 790 nm bei verschiedenen Leistungen bestrahlt. Durch die Strahlung sollten die Schichten ebenfalls lokal vernetzt werden, wodurch sich der Elastizitätsmodul der Schicht ändern sollte.

[†] Hergestellt durch Spincoating einer 2 %-igen Lösung von P(MMA-*co*-HEMA-(**AS2**)) in DMF bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 35 rps für 30 s und dann von 85 rps für 60 s. Die entstehenden Schichten waren etwa 70 nm dick.

Diese Änderung sollte dann wiederum in einer messbaren Änderung der Phase des schwingenden Cantilevers resultieren, also im Phasenbild des AFM wie in Abbildung 31 dunkler erscheinen. Das beschriebene Prinzip ist in Schema 29 noch einmal bildlich dargestellt.



Schema 29: Schema zur Bestrahlung und darauf folgenden AFM-Messung eines arylazosulfonhaltigen Copolymers.

Die auf Glas und LiNbO_3 aufgetragenen Polymerschichten wurden nach dem in Kapitel 3.1.4 beschriebenen Verfahren in mehreren Linien bei unterschiedlichen Leistungen bestrahlt (Belichtungszeit 0,5 s, 167 nm Schrittweite). Die Ergebnisse der AFM-Scans dieser Proben sind in Abbildung 32 zu sehen. Die Ergebnisse auf Glas und auf LiNbO_3 unterscheiden sich kaum, was auf eine Dominanz der durch Zweiphotonenabsorption hervorgerufenen Reaktionen spricht. Unterstützt wird diese Annahme ferner dadurch, dass bei Vergleichsmessungen von Proben, die mit einem CW-Laser bestrahlt wurden, bei den untersuchten Leistungen keine Veränderungen auftraten.

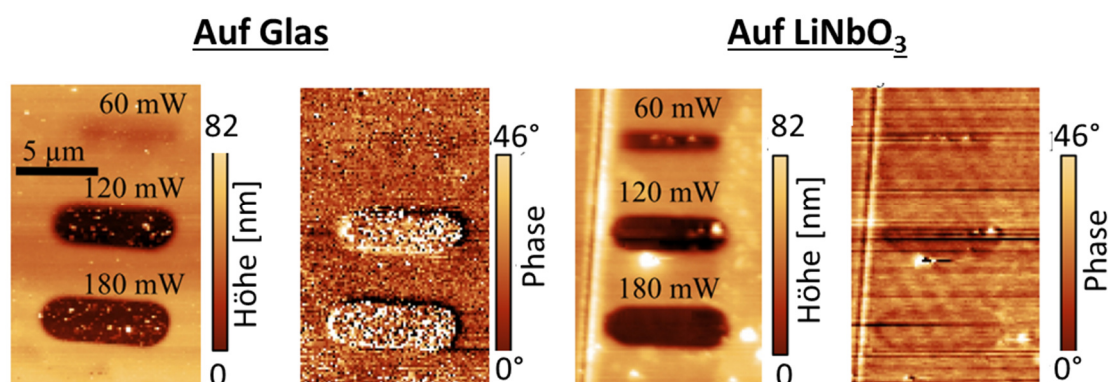


Abbildung 32: AFM-Scans (Topographie und Phase) von P(MMA-co-HEMA-(AS2)) auf Glas und LiNbO_3 nach Bestrahlung mit fs-gepulstem Laser (790 nm) mit unterschiedlichen Leistungen.

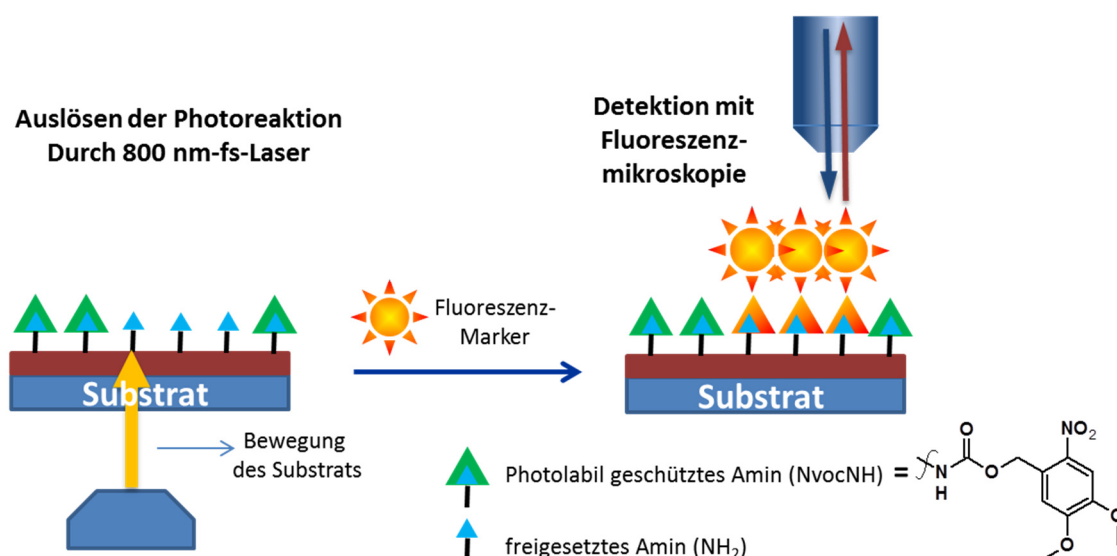
Erstaunlich ist allerdings, dass Veränderungen im Polymer erst bei vergleichsweise hohen Leistungen detektiert werden konnten. Bei einer Bestrahlung der Probe mit 120 und 180 mW treten zwar deutliche Veränderungen im Phasenkontrastbild auf, jedoch korrelieren diese vollständig mit den Veränderungen im Höhenbild. Schon bei 60 mW ist im Phasenbild kein Unterschied im Elastizitätsmodul mehr sichtbar, obwohl im Höhenbild noch Unterschiede zu sehen sind.

Der Grund hierfür könnte im geringen Phasenkontrast vor und nach der Bestrahlung liegen, der vom Einfluss der Topographie auf den Phasenkontrast überlagert wird. Die Probe in Abbildung 31 weist zwischen bestrahlten und unbestrahlten Regionen nur eine Differenz von etwa $1,5^\circ$ auf. Allerdings führt allein die Rauigkeit der Oberfläche einer Schicht oft schon zu Phasendifferenzen von bis zu 10° , wodurch kleinere Kontraste, die durch eine Veränderung des Elastizitätsmoduls hervorgerufen werden, kaum mehr detektierbar sind. Das große Problem der hohen Oberflächenrauigkeiten konnte jedoch bei der Probenpräparation nicht vermieden werden. Zum einen kamen als Filmbildner nur hochsiedende polare Lösungsmittel wie DMSO, DMF und Wasser infrage, da nur diese sowohl die salzartigen polaren Strukturen des Azosulfonat-Substituenten als auch das relativ hydrophobe Rückgrat der Kette lösen können. Diese Lösungsmittel wiederum verdampfen äußerst langsam aus der Probe, wodurch die homogene Filmbildung erschwert wurde. Die besten Ergebnisse wurden letztlich mit DMF erzielt, jedoch lagen auch in diesem Lösungsmittel die Rauigkeiten stets im Bereich von etwa 10 nm.

Im Unterschied dazu wurden bei den Azobenzopolymeren schon ab 9 mW Laserleistung Veränderungen in der Transmission detektiert. Dies liegt daran, dass die Extinktionskoeffizienten der Azobenzene etwa eine Größenordnung über denen der Azosulfonate lagen. Dadurch war zum einen die Reaktivität letzterer bei der Bestrahlung in dünnen Schichten wohl zu gering um das Ergebnis der Reaktion letztendlich mit AFM zu detektieren. Zum anderen war die Änderung der Transmission durch die niedrigen Extinktionskoeffizienten zu gering, um die Änderung dieser nach dem in Kapitel 3.1.4 beschriebenen Schema zu messen. Damit zeigte sich nach diesen Vorversuchen, dass auch die polymeren Arylazosulfonate ungeeignet sind für eine definierte photochemische Strukturierung dünner Schichten im sub-100 nm-Bereich mittels SHG.

3.3 PHOTOLABIL GESCHÜTZTE AMINOPOLYMERE

Der letzte Teil der Arbeit befasst sich mit der Synthese von statistischen Copolymeren und Blockcopolymeren mit photolabil geschützten Aminofunktionalitäten. Dünne Schichten dieser Materialien sollten mittels nicht-linear optischen Effekten lokal entschützt werden. Diese Entschützung sollte dann mittels Markierung mit fluoreszierenden Molekülen sichtbar gemacht werden. Das Prinzip dieser Idee ist in Schema 30 dargestellt.



Schema 30: Bestrahlung einer dünnen Polymerschicht mit photolabil geschütztem Aminopolymer, Fluoreszenzmarkierung der photochemisch freigesetzten Aminogruppen und Detektion über Fluoreszenzmikroskopie.

Als photolabile Aminoschutzgruppe wurde die Nitroveratryloxycarbonyl-(Nvoc)-Gruppe gewählt. Dieses mehrfach substituierte aromatische System sorgt dafür, dass Licht nicht nur im UV-Bereich absorbiert wird, sondern auch im sichtbaren Bereich. Der Zerfallsmechanismus der Gruppe bei Bestrahlung ist in Abbildung 33 gezeigt.

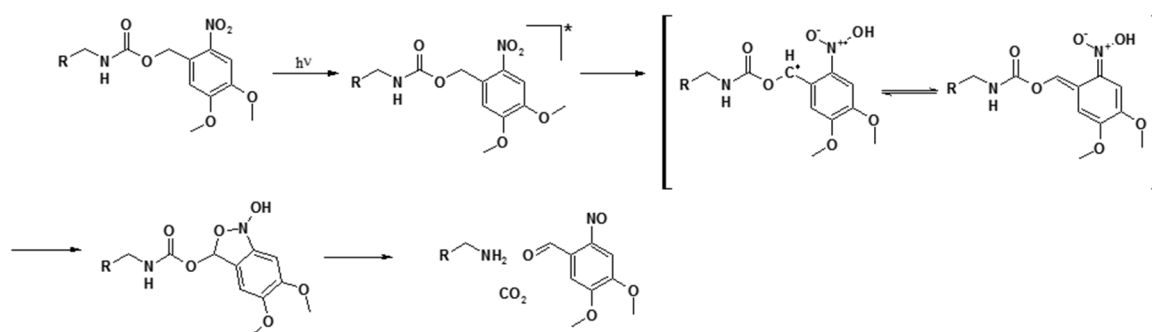


Abbildung 33: Mechanismus Photolyse der Nvoc-Schutzgruppe eines Amins.

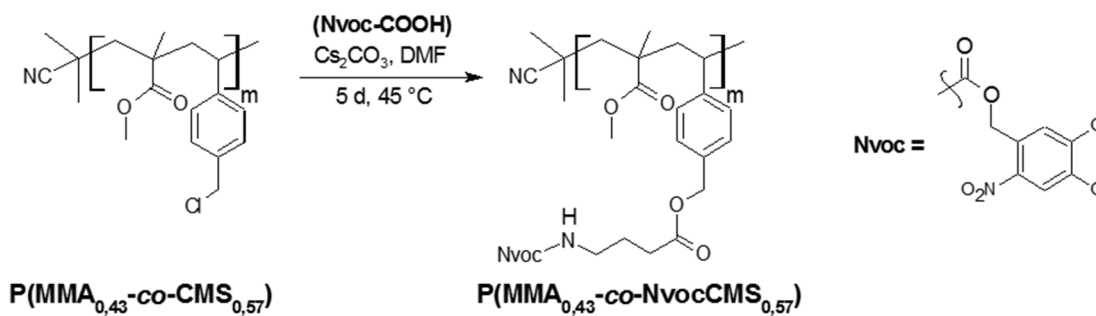
Als polymere Materialien für das oben beschriebene Vorhaben sollten zum einen einfache statistische Copolymere mit Nvoc-geschützten Aminogruppen synthetisiert werden. Diese sollten durch Spincoating als dünne Schicht auf dem jeweiligen Substrat aufgebracht werden. Zum anderen sollten Blockcopolymere synthetisiert werden, die in einem Block die gewünschten geschützten Aminogruppen und im zweiten kürzeren Block Ankergruppen tragen, mit denen das Polymer auf der Oberfläche kovalent fixiert werden kann. Als Polymerisationsmethode wurde wie in den vorangehenden Kapiteln auch die RAFT-Polymerisation gewählt. Die Nvoc-geschützten Aminogruppen sollten über polymeranaloge Reaktionen eingebracht werden. Die Polymerisation eines Nvoc-haltigen Monomers ist nicht möglich, da die aromatische Nitrogruppe dieser Funktionalität als Radikalfänger fungiert und ausschließlich zu extrem niedrigen Polymerisationsgraden führt.^[207]

Letztendlich sollten dünne Polymerschichten (~20-30 nm für das statistische Copolymer, 5-10 nm für das Blockcopolymer) auf verschiedenen Substraten (Glas, Gold-Nanostrukturen) hergestellt werden, mit gepulstem 800 nm-Laserlicht bestrahlt und die Effekte der Bestrahlung detailliert charakterisiert werden. Die Detektion der freigesetzten Aminogruppe sollte im μm -Maßstab über klassische Fluoreszenzmikroskopie geschehen, im nm-Maßstab dann über innovative, nicht mehr diffraktionslimitierte Methoden der Fluoreszenzmikroskopie. Als Beispiel sei die Stochastic Optical Reconstruction Microscopy (STORM-Mikroskopie) genannt.

3.3.1 Synthese von statistischen Nvoc-geschützten Aminocopolymeren

3.3.1.1 Anbindung des Nvoc-geschützten Amins über Esterbindung

Für die Einbringung von Nvoc-geschützten Aminogruppen in ein statistisches Copolymer wurden zwei verschiedene Herangehensweisen gewählt. In einer ersten Variante wurde ein CMS-haltiges Copolymer, wie es schon in Kapitel 3.1.2 verwendet wurde, mit dem Carbonsäurederivat eines Nvoc-geschützten Amins (**(Nvoc-COOH)**) in Gegenwart von Cs_2CO_3 umgesetzt (Schema 31). Die Umsetzung der Benzylchloridgruppen erfolgte laut ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 34) quantitativ. Der Vorteil dieser Reaktion ist, dass nach der Polymerisation nur ein weiterer Schritt zur Modifizierung des Polymers nötig ist. Das **(Nvoc-COOH)** ist in einem Schritt aus Aminopropansäure und 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzylchloroformat (Nvoc-Cl) erhältlich.



Schema 31: Variante 1 zur Einbringung von Nvoc-geschützten Aminen in ein Copolymer.

Das ^1H -NMR-Spektrum des Polymers nach der Umsetzung mit dem Carbonsäurederivat (Abbildung 34, unteres Spektrum) zeigt, dass bei hohen chemischen Verschiebungen die polymertypisch verbreiterten Signale der aromatischen Protonen der Nvoc-Schutzgruppe zu sehen sind. Die Signale der beiden Methoxygruppen erscheinen überlagert bei etwa 3,9 ppm und die verbreiterten Signale der aliphatischen Protonen im Bereich zwischen 1 und 3,3 ppm. Weiterhin sind die Signale der zwei benzyllischen Gruppen des Produkts bei ca. 4,9 ppm und 5,4 ppm zu sehen. Gleichzeitig ist das Signal der Protonen der Benzylchloridgruppe des Ausgangspolymers bei etwa 4,5 ppm vollständig verschwunden, was auf einen Umsatz dieser Gruppe von mehr als 99 % hinweist.

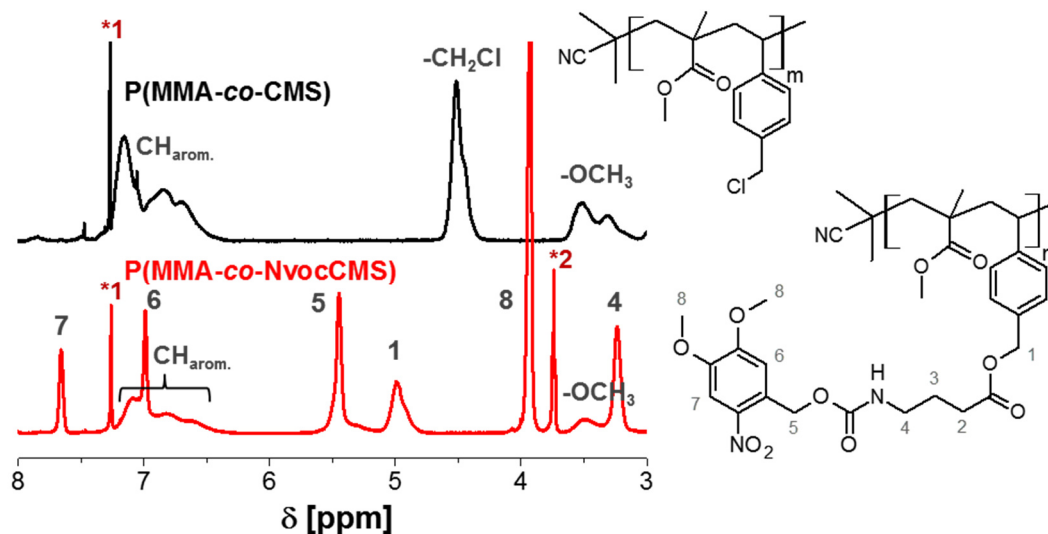


Abbildung 34: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren in CDCl_3 von P(MMA-co-CMS) (oben) und P(MMA-co-NvocCMS) (unten). *1 CHCl_3 , *2 THF.

Die GPC-Ergebnisse des Polymers dieser polymeranalogen Umsetzung zeigen eine höhere Molmasse im Vergleich zum Ausgangspolymer (Tabelle 12). Diese liegt allerdings mit etwa 36.000 g/mol deutlich über dem theoretisch berechneten Wert von 20.000 g/mol. Weiterhin liegt die Dispersität des Nvoc-geschützten Aminopolymers deutlich über der des Ausgangsmaterials. Dies lässt darauf schließen, dass es wie schon

bei der Cs_2CO_3 -vermittelten Veretherung der phenolischen Azobenzenderivate an eine P(MMA-*co*-CMS)-Matrix (siehe Kapitel 3.1.2) zu einer Zersetzung der Dithioesterendgruppe zu einem Thiol kommt. Dies wiederum kann zur Ausbildung von Disulfidbrücken zwischen zwei Polymerketten und damit zu den beobachteten Effekten führen. Besonders gut ist dieser Effekt in den Elutionskurven (Abbildung 35) ist zu sehen, wo zu sehen ist, dass das RI-Signal eine Schulter bei niedrigeren Elutionsvolumina aufweist. Das MALS-Signal zeigt sogar eine eindeutig bimodale Molmassenverteilung des Polymers. Da für die weitere Verwendung des Polymers allerdings nur die Anwesenheit der vollständig geschützten Aminogruppen von Bedeutung war, wurde die Synthese des Polymers selbst nicht weiter optimiert.

Tabelle 12: GPC-Ergebnisse (in THF) der RAFT-Polymerisation von MMA und CMS und der darauf folgenden polymeranalogen Umsetzung. Berechnung von M_n und \bar{D} mit LS und ohne linearen Fit.

	$M_{n,th.}$ [g/mol]	$M_{n,GPC}$ [g/mol]	\bar{D}^1	dn/dc [ml/g]
P(MMA_{0,43}-<i>co</i>-CMS_{0,57})¹	5.000	11.000	1,09	0,145
P(MMA_{0,43}-<i>co</i>-NvocCMS_{0,57})	20.000	36.100 ²	1,26	0,127

¹ entspricht Eintrag 4 in Tabelle 3; ² basierend auf $M_{n,GPC}=11.000$ g/mol von P(MMA-*co*-CMS).

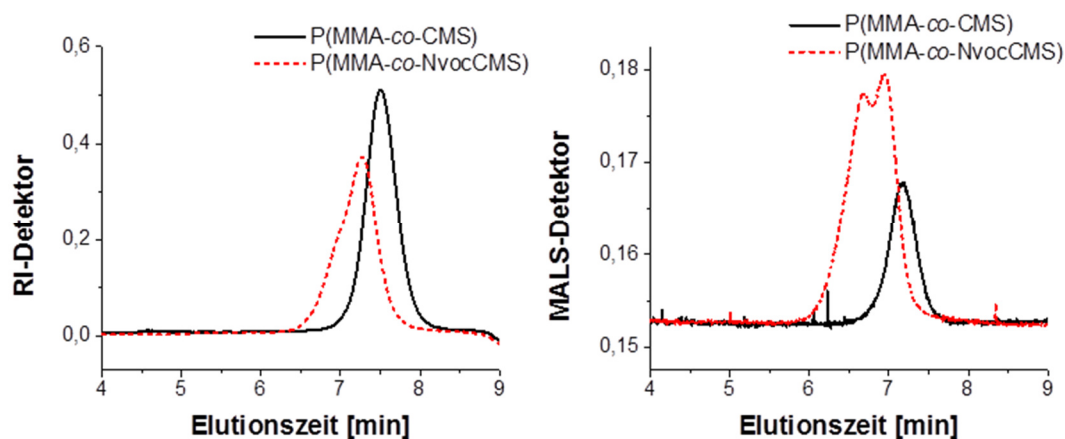


Abbildung 35: GPC-Kurven von P(MMA-*co*-CMS) und P(MMA-*co*-NvocCMS) in THF.

Um für die spätere Dünnschichtpräparation, bei der ggf. Temperschritte notwendig sein können, Information über die thermische Stabilität des Derivats (**Nvoc-COOH**) und des darauf basierenden Copolymers zu erhalten, wurden TGA- und DSC-Messungen durchgeführt (Abbildung 36, links). (**Nvoc-COOH**) weist eine maximale Abbautemperatur T_{max} von 262 °C auf und der Rückstand bei 800 °C beträgt 10 %. Diese maximale Abbautemperatur findet sich im korrespondierenden Polymer (P(MMA-*co*-NvocCMS))

bei einer etwas höheren Temperatur von 275 °C. In dieser Abbaustufe verliert das Polymer etwa 40 % an Masse. Da die Nvoc-Schutzgruppe inklusive der Carbonylgruppe ca. 45 % der Gesamtmasse des Polymers ausmacht, entsprechen diese 40 % Masseverlust dem Anteil von **(Nvoc-COOH)**, welches sich zersetzt. Dieser Abbaustufe folgt eine weitere mit einer maximalen Abbautemperatur T_{\max} von 386 °C, bei der sich ein Großteil des Polymers zersetzt. Der Rückstand bei 800 °C beträgt etwa 13 %.

Die differenzkalorimetrischen Untersuchungen des Ausgangspolymers P(MMA-co-CMS) und des Nvoc-geschützten Aminocopolymers P(MMA-co-NvocCMS) (Abbildung 36, rechts) zeigen einen deutlichen Unterschied der Glasübergangstemperaturen der Polymere von 35 K. Die sterisch anspruchsvollere Struktur der Nvoc-haltigen Seitengruppe scheint eine teilkristalline Anordnung der Polymerketten zu erschweren, wodurch die Glas temperatur um 35 K von 90 °C auf 54 °C absinkt.

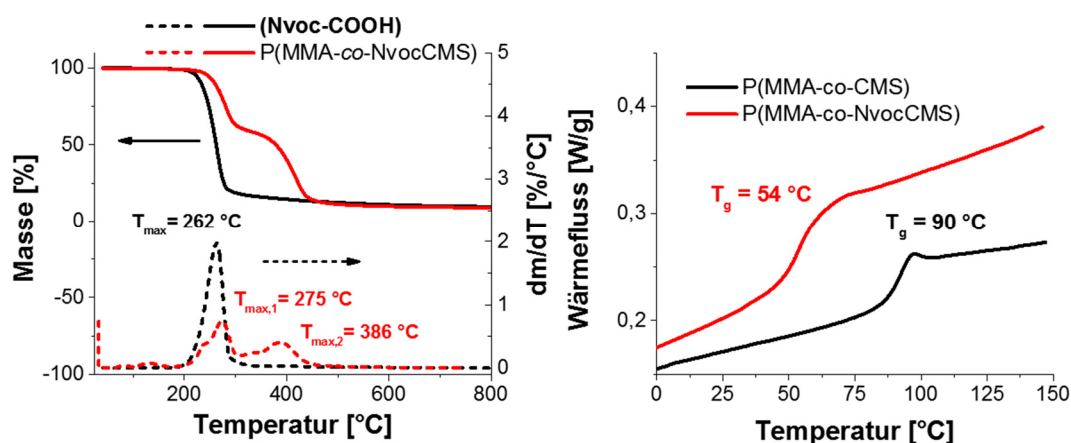


Abbildung 36: TGA-Kurven (links) und DSC-Kurven (rechts) von P(MMA-co-NvocCMS) und dem Precursorpolymer P(MMA-co-CMA) mit Glas temperaturen.

Die Photolysereaktion für die Verbindung **(Nvoc-COOH)** wurde in Methanol und in THF durchgeführt und mittels UV-Vis-Spektroskopie verfolgt (Abbildung 37). Hierbei wurde zum einen festgestellt, dass der Extinktionskoeffizient der Verbindung in THF etwa dreimal höher ist als in Methanol (Tabelle 13). Zum anderen scheint die Reaktion in Methanol nach einem anderen Mechanismus abzulaufen als in THF. Zwar nimmt auch in MeOH die Absorbanz am Absorptionsmaximum ab, jedoch findet keine Verschiebung des Absorptionsmaximums zu höheren Wellenlängen statt, wie es in THF-Lösung zu beobachten ist. Dies könnte bedeuten, dass in Methanol ein anderes Abbauprodukt gebildet wird als in THF, welches ein ähnliches Absorptionsspektrum wie das Edukt aufweist. Wahrscheinlicher ist allerdings, dass die Lage des Absorptionsmaximums des Abbauprodukts lösemittelabhängig ist und in Methanol dem des Eduktes sehr ähnlich ist.

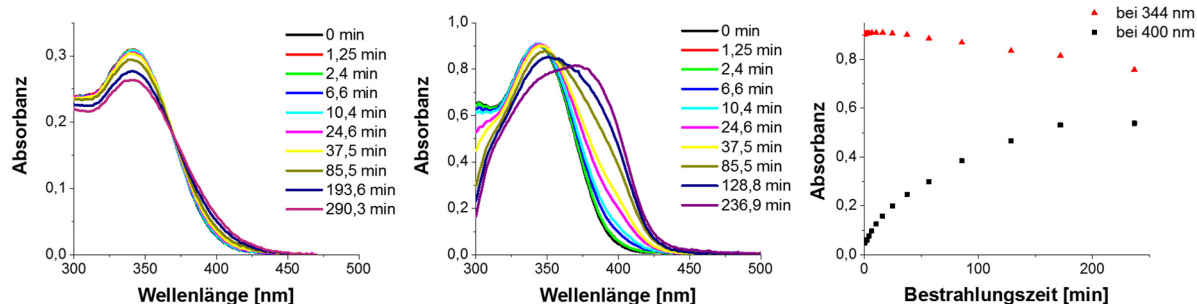


Abbildung 37: UV-Vis-Absorptionsspektren von (**Nvoc-COOH**) in $5 \cdot 10^{-5}$ M MeOH-Lösung (links), in $5 \cdot 10^{-5}$ M THF-Lösung (Mitte) und der Verlauf der Absorbanzen in THF bei λ_{\max} und bei 400 nm während der Bestrahlung mit 344 nm.

Daraufhin wurde die Photolysereaktion für das Copolymer P(MMA-*co*-NvocCMS) in THF-Lösung und in einer dünnen Schicht auf einem Quarzglassträger durchgeführt. Hierbei fielen die Werte der Extinktionskoeffizienten des polymergebundenen Nvoc-geschützten Amins in THF im unbestrahlten Zustand bei 344 nm und bei 400 nm signifikant ab und betrugen nur noch einen Bruchteil des Wertes von (**Nvoc-COOH**) in THF (Tabelle 13). Da das Chromophor in beiden Fällen stark verdünnt vorlag ((**Nvoc-COOH**): $5 \cdot 10^{-5}$ M, polymergebunden: $2,8 \cdot 10^{-4}$ M), sollten Konzentrationseffekte nur eine untergeordnete Rolle spielen. Denkbar ist, dass eine Art intramolekulares Quenching mit der Polymerkette stattfindet. Die genauen Ursachen wurden aber nicht weitergehend untersucht.

Tabelle 13: Extinktionskoeffizienten von (**Nvoc-COOH**) und P(MMA-*co*-NvocCMS) in verschiedenen Lösungsmitteln bei $\lambda_{\max} = 344$ nm und bei 400 nm.

	Lösungsmittel	$\epsilon@344 \text{ nm}$	$\epsilon@400 \text{ nm}$
		$\left[\frac{L}{\text{mol} \times \text{cm}} \right]$	$\left[\frac{L}{\text{mol} \times \text{cm}} \right]$
(Nvoc-COOH)	MeOH	6.200	565
(Nvoc-COOH)	THF	18.100	932
P(MMA- <i>co</i> -NvocCMS)	THF	773	22

In Abbildung 38 sind die Absorptionsspektren während der Photolysereaktion des Polymers P(MMA-*co*-NvocCMS) in THF (oben) und als dünne Schicht (unten) abgebildet. Jeweils rechts davon ist der Verlauf der Absorbanzen beim Absorptionsmaximum und bei 400 nm abgebildet. Der Verlauf der Spektren in THF zeigt, dass die Verschiebung des Absorptionsmaximums zu höheren Wellenlängen nicht so ausgeprägt ist wie bei der Abbaureaktion des Derivats (**Nvoc-COOH**) im gleichen Lösemittel. Der Grund hierfür könnte die veränderte Umgebung des Chromophors durch die Polymerkette sein. Dieser Einfluss ist in der festen dünnen Schicht noch ausgeprägter, was die oben

genannte These eines lösemittelabhängigen Absorptionsmaximums des Abbauprodukts stützt. Auch hier ist keine Änderung des Absorptionsmaximums zu erkennen.

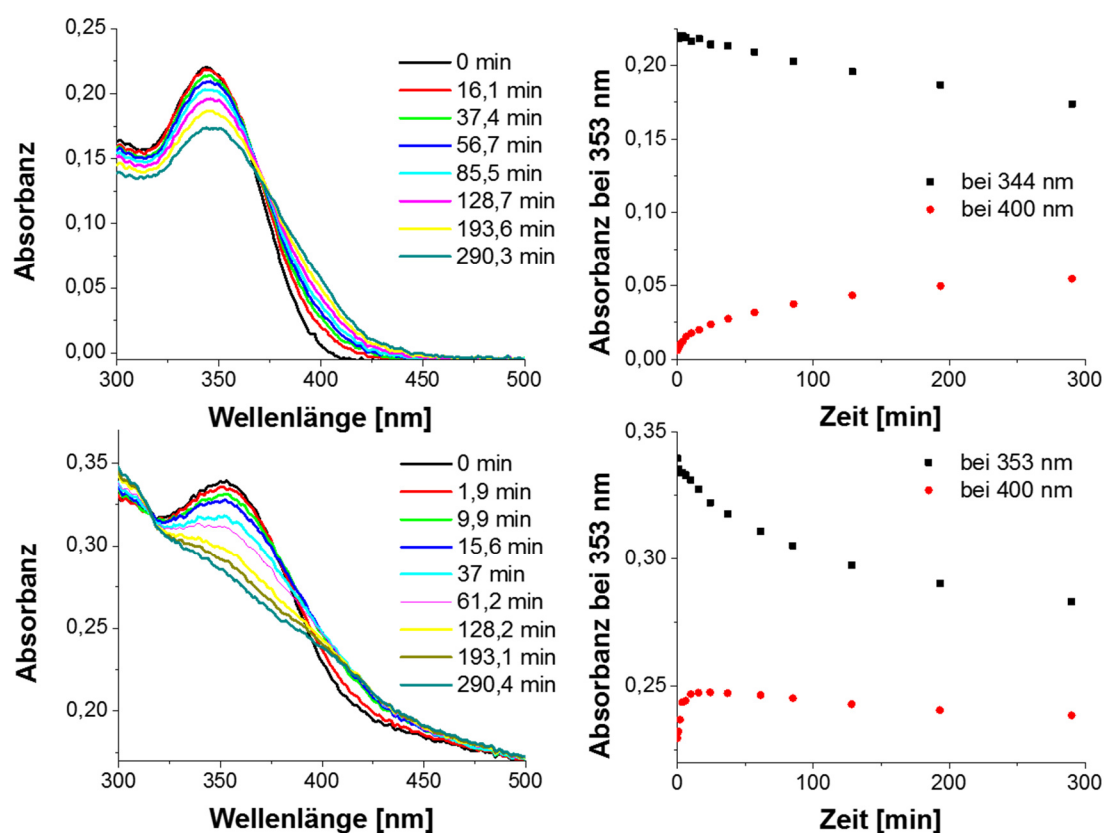


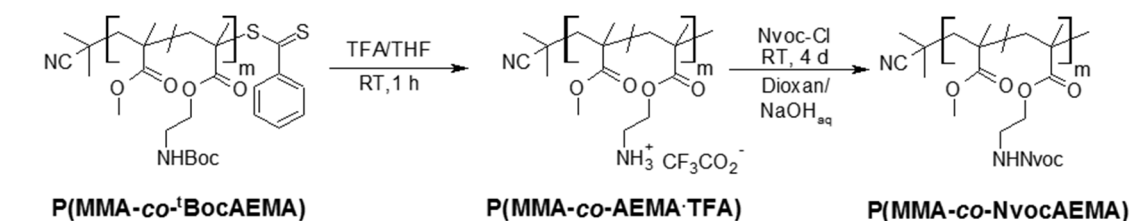
Abbildung 38: Links: UV-Vis-Absorptionsspektren von **(PMMA-co-NvocCMS)** in $5 \cdot 10^{-5}$ M THF-Lösung (oben, Konzentration bezogen auf Chromophor) und in dünner Schicht auf Quarzträger während der Bestrahlung mit 344 nm. Rechts: Verlauf der Absorbanz bei λ_{\max} bzw. bei 400 nm.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Synthese dieses Copolymers sehr effizient durchführbar ist. Problematisch könnte für die später geplanten photochemischen Reaktionen in dünnen Schichten mit fs-gepulstem Laserlicht der niedrige Extinktionskoeffizient des Chromophors nach dessen Anbindung an das Polymer sein. Um im Falle von Komplikationen ein alternatives Polymersystem untersuchen zu können, ist im folgenden Kapitel eine weitere Synthesestrategie angegeben.

3.3.1.2 Anbindung des Nvoc-geschützten Amins über Reaktion mit Nvoc-Cl

Zur Synthese von statistischen Nvoc-geschützten Aminocopolymeren wurde in einer zweiten Variante zuerst ein ^tBoc-geschütztes Aminoethylmethacrylat (^tBocAEMA) mit

MMA mittels RAFT-Polymerisation copolymerisiert. Dieses wurde anschließend mit Trifluoressigsäure (TFA) in THF entschützt um ein aminhaltiges Methacrylatcopolymer zu erhalten. Dieses wurde in einem letzten Schritt mit Nvoc-Cl umgesetzt (Schema 32). Obwohl bei diesem Ansatz der Polymerisation noch zwei weitere polymeranaloge Reaktionsschritte folgen, hat diese den Vorteil, dass das Nvoc-Derivat kommerziell erhältlich ist. Weiterhin ist die Nvoc-Gruppe das einzige Chromophor im resultierenden Polymer, da keine weitere aromatische Gruppe vorhanden ist.



Schema 32: Variante 2 zur Einbringung von Nvoc-geschützten Aminen in ein Copolymer.

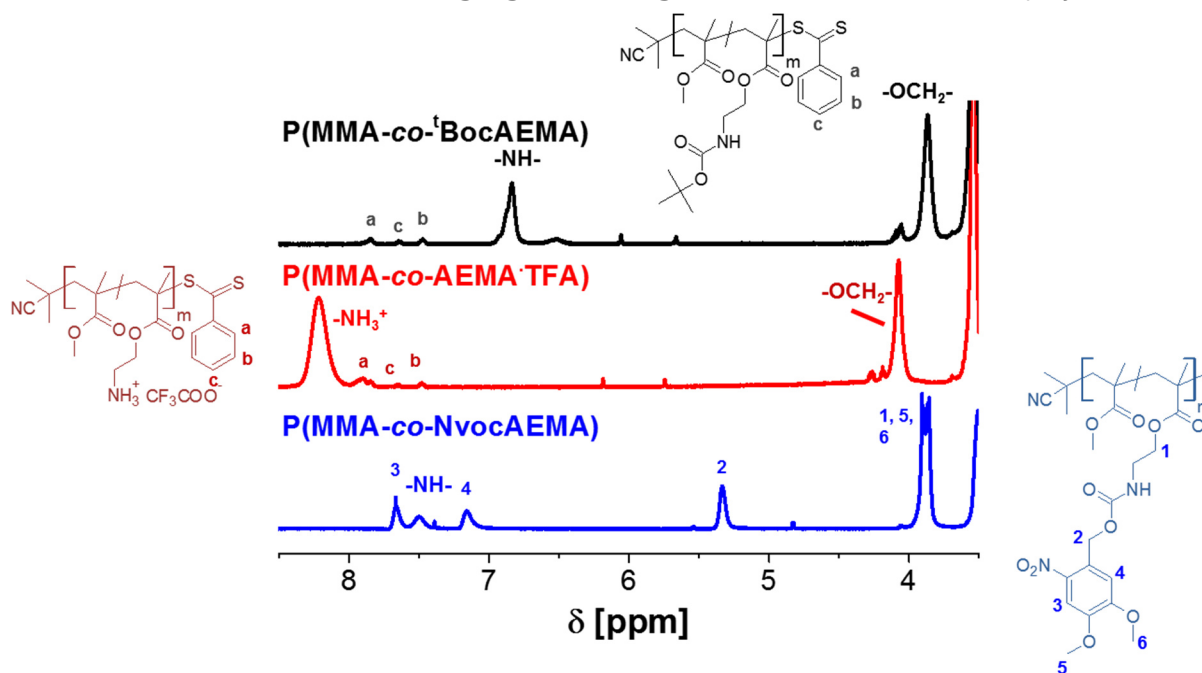


Abbildung 39: Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren in DMSO-d_6 der geschützten und ungeschützten methacrylischen Aminopolymere.

Für die Copolymerisation von MMA und $^t\text{BocAEMA}$ mittels RAFT-Polymerisation wurde ein Monomerverhältnis von 2/1 eingesetzt. Die Reaktion wurde bis zu nahezu vollständigem Umsatz gefahren. Dabei wurde durch die Integralverhältnisse der Protonensignale im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 39, oberes Spektrum) festgestellt, dass ca. 30 % $^t\text{BocAEMA}$ in die Kette eingebaut wurde. Die geringe Abweichung kann durch den höheren sterischen Anspruch des Comonomers im Vergleich zu MMA erklärt werden.

Die Signale im ^1H -NMR-Spektrum des mit TFA in THF behandelten Polymers (Abbildung 39, mittleres Spektrum) zeigen, dass die Entschützung der ^tBoc -Schutzgruppe quantitativ erfolgt ist: Das Signal des Carbamatprotons bei 6,84 ppm ist vollständig verschwunden. Gleichzeitig ist jetzt bei 8,21 ppm ein neues Signal zu sehen, das darauf hindeutet, dass das entschützte Amin nach der Reaktion in seiner protonierten und damit einfach positiv geladenen Form vorliegt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wurden zusätzlich die Kohlenstoffsignale des Trifluoracetatanions nachgewiesen, weshalb für die Berechnung der theoretischen Molmasse dieses Polymers (Tabelle 14) die Molmasse der Trifluoressigsäure äquivalent zum Anteil $^t\text{BocAEMA}$ im Copolymer mit einbezogen wurde.

Auch die finale Reaktion des freien Ammoniumions in der Polymerkette mit Nvoc-Cl fand laut ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 39, unteres Spektrum) vollständig statt. Das Signal des Ammoniumions ist vollständig verschwunden. Gleichzeitig sind im Bereich zwischen 7 und 8 ppm des Spektrums jetzt zwei Signale zu erkennen, die den aromatischen Protonen der Nvoc-Schutzgruppe zugeordnet werden können (7,16 ppm und 7,67 ppm), sowie ein Signal, das dem Proton der Carbamatschutzgruppe entspricht (7,50 ppm).

Tabelle 14: GPC-Ergebnisse der RAFT-Polymerisation von MMA und $^t\text{BocAEMA}$ in Dioxan (70 °C, 24 h, $[\text{Mon}]/[\text{CTA}]/[\text{AIBN}] = 145/1/0,13$) und der folgenden polymeranalogen Umsetzungen.

	Comonomer	Umsatz	$M_{n,\text{th.}}$	$M_{n,\text{GPC}}^*$	\bar{D}^*	dn/dc
	-anteil¹ [%]	[%]	[g/mol]	[g/mol]		[ml/g]
P(MMA-<i>co</i>-$^t\text{BocAEMA}$)	30	96	23.600	24.600	1,12	0,062
P(MMA-<i>co</i>-AEMA-TFA)	31	-	24.200 ^{2,3}	28.800	1,10	0,074
P(MMA-<i>co</i>-NvocAEMA)	30	-	29.400 ²	36.400	1,04	0,093

* in DMAc+3 g/L LiCl, Berechnung von M_n und \bar{D} mit LS ohne linearen Fit; ¹ Berechnung über ^1H -NMR-Spektroskopie; eingesetztes Monomerverhältnis $[\text{MMA}]/[^t\text{BocAEMA}]=2/1$; ² basierend auf $M_{n,\text{GPC}}$ von P(MMA-*co*- $^t\text{BocAEMA}$); ³ Annahme, dass alle AEMA-Einheiten mit TFA protoniert sind.

Die GPC-Messung des Polymers P(MMA-*co*- $^t\text{BocAEMA}$) zeigt eine sehr gute Korrelation zwischen der theoretisch berechneten Molmasse und der tatsächlichen (siehe Tabelle 14, erster Eintrag). Nach Entfernen der ^tBoc -Schutzgruppe im Säuren mit TFA in THF wurde für die Berechnung der theoretischen Molmasse dieses Polymers (Tabelle 14, zweiter Eintrag) aus den genannten Gründen die Molmasse der Trifluoressigsäure äqui-

valent zum Anteil t BocAEMA im Copolymer mit einbezogen. Theoretische und tatsächliche molare Masse weichen hier deutlich stärker voneinander ab, da das salzartig vorliegende Polymer verstärkt mit dem Säulenmaterial wechselwirken kann, was zu einer Verfälschung der GPC-Ergebnisse führen kann. Möglich wäre weiterhin, dass durch die harschen Reaktionsbedingungen bei der Entschützung die Dithioesterendgruppe zum Sulfid abgebaut wird, wodurch es zur Dimerisierung zweier Ketten über eine Disulfidbindung kommen kann. Gegen diese Theorie spricht allerdings zum einen, dass die GPC-Kurven monomodal sind (Abbildung 40), und zum anderen die niedrige Dispersität der Molmasse. Zu ähnlichen Abweichungen zwischen theoretisch berechneter und mit GPC bestimmter Molmasse kommt es auch bei der Modifizierung von P(MMA-*co*-AEMA-TFA) mit Nvoc-Cl.

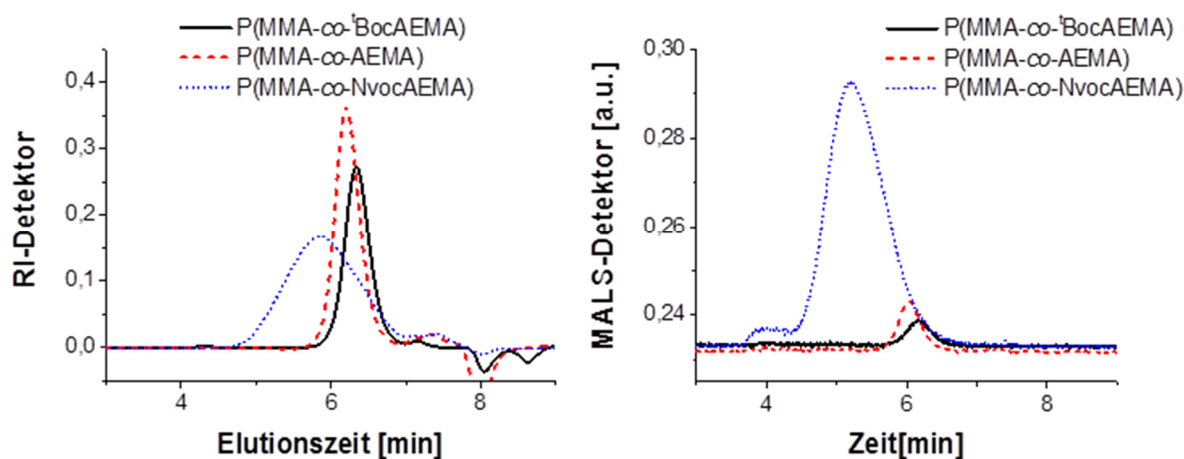


Abbildung 40: GPC-Elutionskurven der geschützten und ungeschützten Aminopolymere in DMAc+3g/L LiCl.

Wie auch schon für (**Nvoc-COOH**) und das entsprechende Polymer wurden für die hier synthetisierten Polymere die thermischen Eigenschaften, sowie das thermische Abbauverhalten untersucht. Die mittels DSC gemessenen Glastemperaturen (Abbildung 41) lagen mit 115 °C für das Polymer mit dem ungeschützten Amin am höchsten. Der Grund hierfür war vermutlich der salzartige Charakter des protoniertenamins, der zu starken intermolekularen Wechselwirkungen und damit einer hohen Erweichungstemperatur des Polymers führte. Der niedrigste Wert für die Glas Temperatur wurde für das Nvoc-geschützte Aminopolymer gemessen ($T_g=63$ °C). Hier verhindern vermutlich die sterisch anspruchsvollen Seitengruppen die Ausbildung geordneter Strukturen, was zu einer höheren Beweglichkeit der Polymerketten und damit einer niedrigeren Glas Temperatur führt. Der Wert von $T_g=81$ °C für das t Boc-geschützte Aminopolymer liegt zwischen den beiden anderen Werten.

Der thermische Abbau des Nvoc-geschützten Aminopolymers erfolgt wie schon beim P(MMA-*co*-NvocCMS) auch hier in zwei Schritten (siehe Abbildung 41, rechts): Der erste Schritt bei einer Maximaltemperatur der Zersetzung T_{\max} von 281 °C ist der Zerfall der Nvoc-Schutzgruppe. Diese liegt in einem ähnlichen Bereich wie bei dem in Kapitel 3.3.1.1 synthetisierten Material (T_{\max} =275 °C). Die zweite Abbaustufe bei 419 °C entspricht dem Abbau der Hauptkette. Der Rückstand bei 800 °C beträgt etwa 10 %.

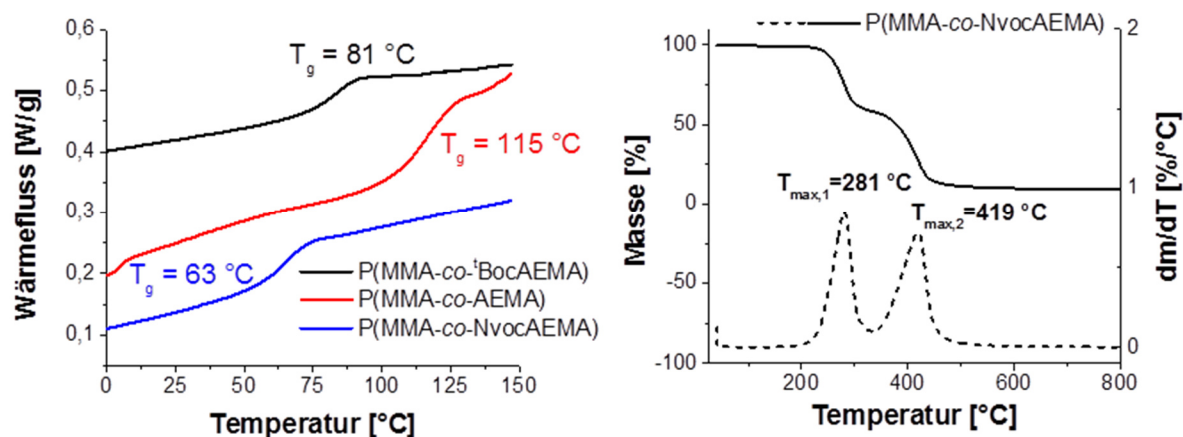


Abbildung 41: DSC-Kurven (2. Heizen) der geschützten und ungeschützten Aminopolymere mit Glasübergangstemperaturen (links), sowie TGA-Kurve des Nvoc-geschützten Aminopolymers mit Hauptabbautemperaturen T_{\max} .

Die Kinetik des photochemischen Abbaus in THF-Lösung sowie in dünner Schicht wurde wiederum mittels UV-Vis-Spektroskopie verfolgt. In THF-Lösung (Abbildung 42) ist zu erkennen, dass nach ca. 800 min ein stationärer Zustand erreicht wird. Die Intensität der anfänglich schmalen Bande im Absorptionsspektrum (λ_{\max} =354 nm) nimmt im Verlauf der Reaktion ab und wird breiter. Die Abbauprodukte absorbieren deutlich im Bereich über 400 nm. Eine Berechnung des Extinktionskoeffizienten beim Absorptionsmaximum, sowie bei 400 nm ergibt Werte von 1300 bzw. 80 L/(mol·cm) (Tabelle 15). Diese Werte sind im Vergleich zu den in den vorhergehenden Kapiteln synthetisierten Azobenzen- und Arylazosulfonatderivaten zwar immer noch gering, allerdings liegen sie deutlich über den Werten, die für das in Kapitel 3.3.1.1 synthetisierte Polymer erhalten wurden.

Tabelle 15: Extinktionskoeffizienten von P(MMA-*co*-NvocAEMA) in THF bei λ_{\max} und 400 nm.

Lösungsmittel		$\epsilon@344 \text{ nm}$	$\epsilon@400 \text{ nm}$
		$\left[\frac{\text{L}}{\text{mol} \times \text{cm}} \right]$	$\left[\frac{\text{L}}{\text{mol} \times \text{cm}} \right]$
P(MMA- <i>co</i> -NvocAEMA)	THF	1300	80

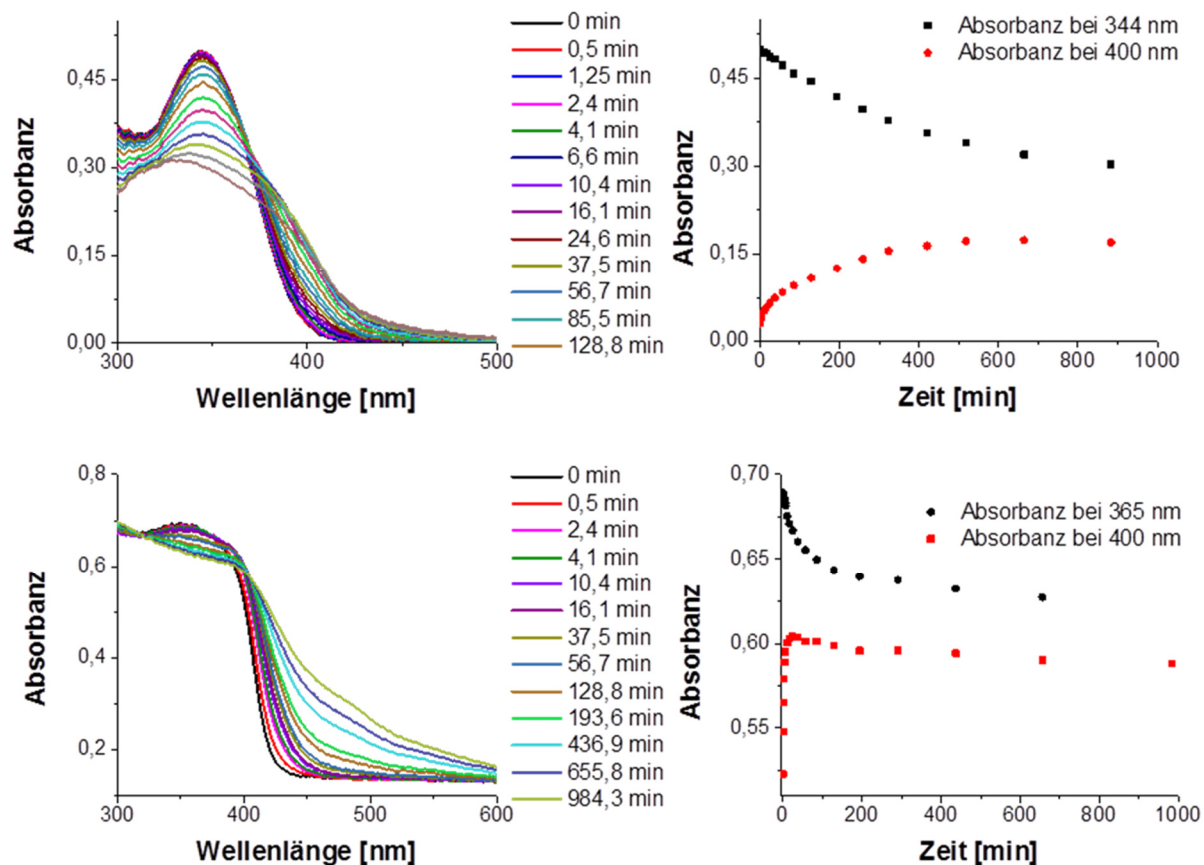


Abbildung 42: UV-Vis-Absorptionsspektren von P(MMA-co-NvocAEMA) in $3,9 \cdot 10^{-4}$ M THF-Lösung (bezogen auf das Chromophor, Bestrahlung mit 344 nm, oben) und als feste Schicht auf Quarzglas (Bestrahlung mit 365 nm, unten). Jeweils rechts: Verlauf der Absorbanz bei λ_{\max} bzw. bei 400 nm.

Bei der Bestrahlung in dünner Schicht ist das Verhalten ähnlich dem in Lösung. Allerdings fallen verschiedene Dinge auf: Zum einen absorbiert die Schicht schon vor der Bestrahlung bei Wellenlängen über 400 nm. Dies liegt vermutlich an solvatochromen Effekten, da die unmittelbare Umgebung der Nvoc-Schutzgruppe in der Schicht eine andere ist als in Lösung. Für spätere Versuche mit dem gepulsten Laserlicht sollte dies allerdings von Vorteil sein, da die Wellenlänge dessen in etwa diese 400 nm beträgt.

Zum anderen fällt auf, dass der relative Abfall der Absorbanz in der dünnen Schicht nur noch ca. 9 % (von 0,68 auf 0,62) beträgt - im Gegensatz zur THF-Lösung, wo der Abfall rund 36 % beträgt (von 0,47 auf 0,30). Dies lässt darauf schließen, dass wiederum solvatochrome Effekte auf die Nvoc-Gruppe und deren Photolyseprodukte eine Rolle spielen, die die Absorptionsspektren der Substanzen verändern. Es ist außerdem möglich, dass die Photolysereaktion in der festen Schicht nach einem anderen Mechanismus

abläuft als in verdünnter Lösung, was zur Bildung von unterschiedlichen Abbauprodukten führen kann.

Dies alles sollte für die späteren Versuche mit dem gepulsten Laserlicht keine Nachteile bringen, da in der Schicht die Absorbanz bei der für diese Arbeit relevanten Wellenlänge von 400 nm ausreichend hoch ist.

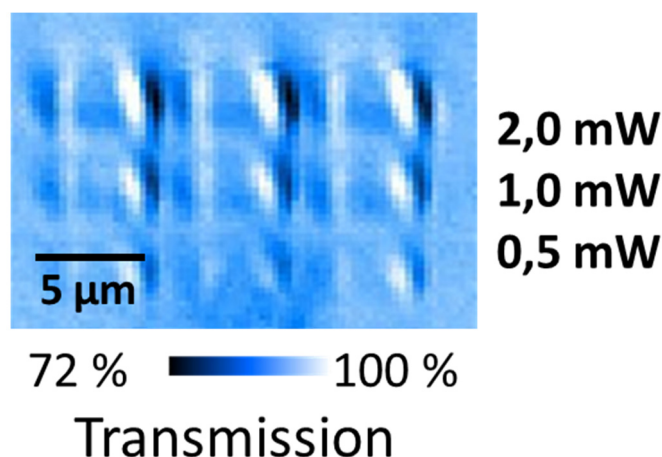


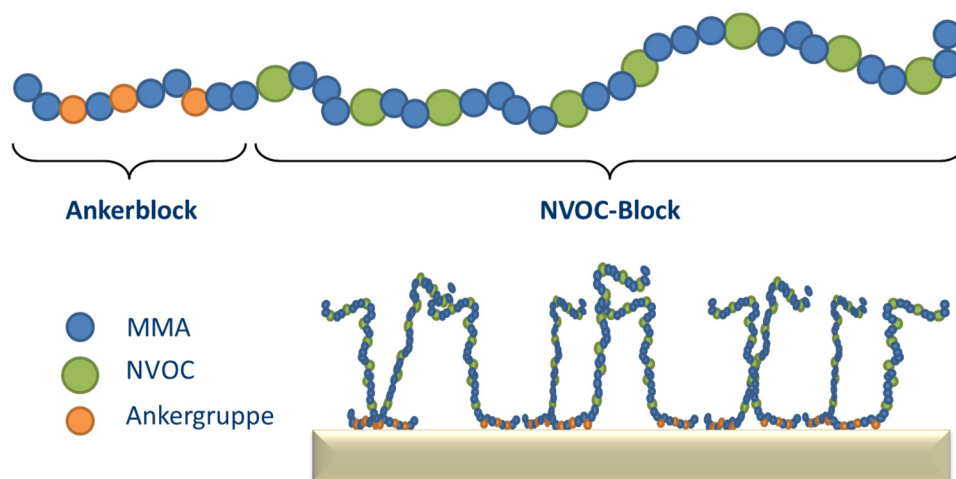
Abbildung 43: Transmissionsscan einer Schicht P(MMA-co-NvocAEMA) auf LiNbO₃ nach Bestrahlung mit gepulstem fs-Laser (800 nm) bei verschiedenen Leistungen.

Nach Vergleich der Ergebnisse für P(MMA-co-NvocAEMA) mit denen für P(MMA-co-NvocCMS) wurde P(MMA-co-NvocAEMA) für die folgenden Bestrahlungen mit dem gepulsten fs-Laser ausgewählt. Als Vortest hierfür wurde eine dünne Schicht des Materials auf einem Deckgläschen präpariert, welche von Dr. Philipp Reichenbach (IAPP der TU Dresden) mit dem betreffenden Laser bestrahlt wurde. Die Ergebnisse sind in Abbildung 43 dargestellt. Es wurden jeweils drei Punkte mit Leistungen von 2 mW, 1 mW und 0,5 mW geschrieben. Der bestrahlte Bereich wurde im Anschluss daran in einem Transmissionsscan vermessen (siehe Schema 22, Kapitel 3.1.4). Hier ist gut zu erkennen, dass schon ab einer Leistung von 0,5 mW Veränderungen in der Transmission der Schicht zu erkennen sind. Diese Werte liegen deutlich unter denen, die bis jetzt für die Azobenzen- und Arylazosulfonatschichten gemessen wurden. Dies konnte als vielversprechender Vorversuch für die später in Kapitel 3.3.4 beschriebenen Strukturierungsversuche gewertet werden.

3.3.2 Nvoc-haltige Diblockcopolymere

Da die SHG an Goldnanopartikeln meist nur in einem Bereich von einigen wenigen Nanometern liegt, sollten möglichst dünne Nvoc-haltige Polymerschichten präpariert

werden. Die statistischen Copolymere, die in Kapitel 3.3.1 synthetisiert wurden, können mittels Spin- oder Dipcoating (Aufschleudern oder Tauchbeschichtung) auf ein Substrat aufgebracht werden. Die minimal erreichbare Schichtdicke der hierbei gebildeten Filme ist begrenzt durch Entnetzungsphänomene – je dünner die Schicht wird und je höher damit das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, desto mehr steigt die Grenzflächenenergie. Ab einem gewissen Punkt ist es dann energetisch günstiger, entnetzte einzelne „Tropfen“ mit einem niedrigeren Oberfläche-Volumen-Verhältnis zu haben als eine ausgedehnte dünne Schicht. Um aber möglichst dünne Schichten herzustellen, die eine Oberfläche homogen bedecken können, sollten Blockcopolymere synthetisiert werden, die im ersten kurzen Block reaktive Ankergruppen tragen, die eine kovalente Bindung an die Oberfläche erlauben. Im zweiten längeren Block sollte das Nvoc-geschützte Amin als funktionelle Gruppe eingebracht werden. Eine solche Struktur sollte es erlauben, eine Monolage dieser Blockcopolymere auf einer Oberfläche herzustellen. Die Nvoc-Aminohaltigen Blöcke würden dann als Bürsten von der Oberfläche in die Lösung zeigen. Diese Strategie ist in Schema 33 dargestellt.

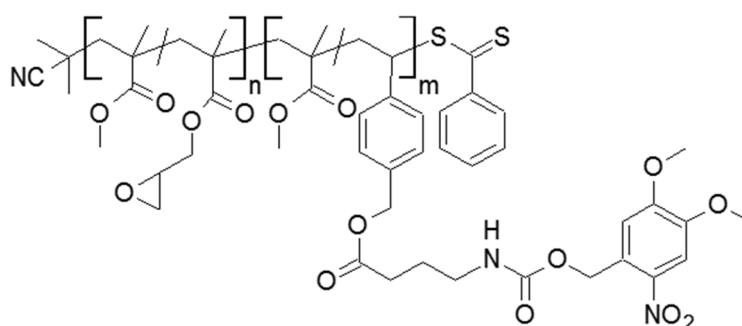


Schema 33: Blockcopolymer mit Ankergruppe und Nvoc-geschütztem Amin und dessen Struktur nach Aufgraften auf eine Oberfläche.

Die Synthese der Blockcopolymere sollte wie schon in den vorhergehenden Kapiteln auch hier wieder über RAFT-Polymerisation stattfinden. Die Ankergruppen sollten in einem ersten Schritt über die Polymerisation funktioneller Monomere eingeführt werden, um garantieren zu können, dass ein kurzer Block mit enger Verteilung erhalten würde. Das Nvoc-geschützte Amin sollte danach im zweiten Block mittels einer der beiden in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Methoden in das Polymer eingeführt werden.

Wichtig für die Auswahl der Ankergruppen war es nun, eben solche zu finden, die unter den jeweiligen Bedingungen der polymeranalogen Reaktionen zur Einführung der

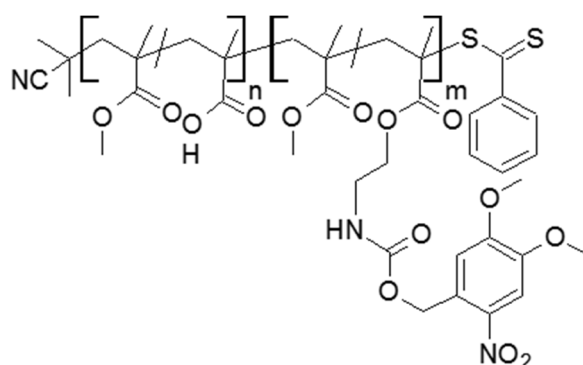
Nvoc-Schutzgruppe stabil sind. Die äußerst hydrolyseempfindliche Trimethoxysilyl-Gruppe schied aus, da sie während der verschiedenen Aufarbeitungsschritte beim Kontakt mit Luftfeuchtigkeit schnell zersetzt werden würde. Eine Alternative war hingegen die Glycidylgruppe, die unter Ringöffnung durch ein auf der Oberfläche befindliches Nukleophil auf dieser fixiert werden kann. Da sie unter den harschen Bedingungen während der Entschützung der ^tBoc-Schutzgruppe instabil ist, kann diese Ankergruppe nur verwendet werden, wenn die Nvoc-Schutzgruppe über das Derivat (**Nvoc-COOH**) eingeführt wird (siehe Kapitel 3.3.1.1). Dies kann allerdings nur gelingen, falls bei der Reaktion mit Cs₂CO₃ in DMF auf absolute Wasserfreiheit geachtet wird, da sonst freie Hydroxidionen zu einer Ringöffnung führen können. Als Zielstruktur für ein erstes Blockcopolymer ergab sich damit:



P(MMA-co-GMA)-b-P(MMA-co-NvocCMS)

Abbildung 44: Zielstruktur für ein Blockcopolymer mit einem glycidylhaltigen Ankerblock und einem Block mit Nvoc-geschütztem Amin.

Weiterhin war der Einsatz einer Carbonsäure als Ankergruppe denkbar, die durch Überführung in einen Aktivester und anschließende Reaktion mit einem Nukleophil auf der zu beschichtenden Oberfläche an diese gebunden werden kann. Für diese Variante ist die Einführung der Nvoc-Aminoschutzgruppe über das Derivat (**Nvoc-COOH**) ungeeignet, da es während der polymeranalogen Reaktion ebenfalls zu intra- und intermolekularen Veresterungen zwischen der Carbonsäuregruppe des Polymers mit dessen Chloromethylgruppe kommen kann. Dies könnte letztendlich zur vollständigen und nicht gewollten Vernetzung des Produktes führen. Die Einführung der Nvoc-Schutzgruppe unter den in Kapitel 3.3.1.2 beschriebenen Reaktionsbedingungen ist hingegen möglich. Als zweite Zielstruktur für diesen Abschnitt der Arbeit ergab sich damit die in Abbildung 45 dargestellte.



P(MMA-co-MAA)-b-P(MMA-co-NvocAEMA)

Abbildung 45: Zielstruktur für ein Blockcopolymer mit einem carbonsäurehaltigen Ankerblock und einem Block mit Nvoc-geschütztem Amin.

Im Anschluss an die Synthese der Blockcopolymeren sollten die optimalen Reaktionsbedingungen für die Anbindung der Substanzen auf der Oberfläche gefunden werden.

3.3.2.1 Synthese von P(MMA-co-GMA)-b-P(MMA-co-NvocCMS)

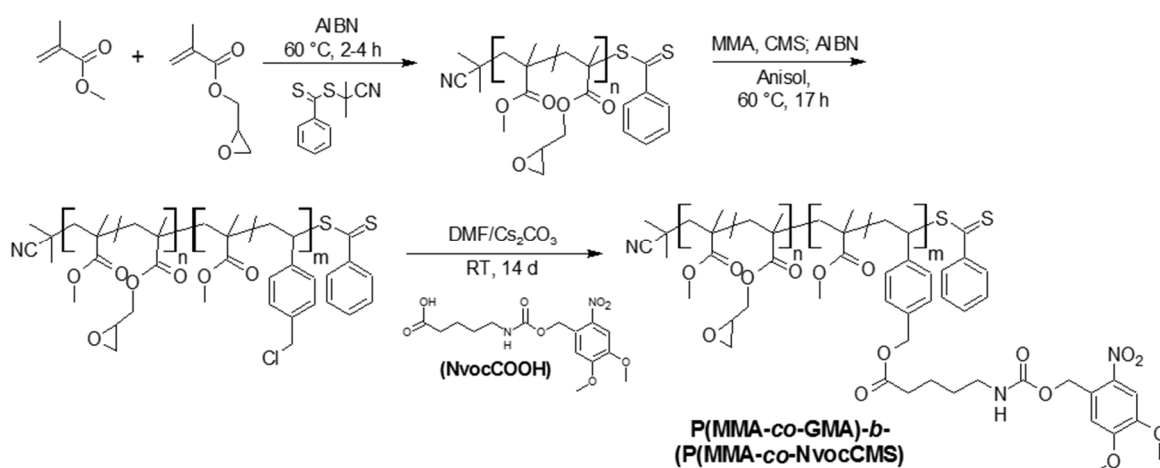


Abbildung 46: Synthese des Blockcopolymers mittels RAFT-Copolymerisation von MMA und GMA, Einführung eines zweiten Blockes aus MMA und CMS und anschließende Veresterung mit dem Derivat (**Nvoc-COOH**).

In Abbildung 46 ist die Synthesestrategie für das erste der beiden Nvoc-haltigen Blockcopolymeren dargestellt. In einem ersten Schritt sollte hierbei ein kurzkettiges Copolymer aus MMA und Glycidylmethacrylat (GMA) als Ankergruppe im Molverhältnis 1:1 synthetisiert werden. In der Literatur ist die kontrolliert-radikalische Polymerisation von GMA mittels NMP^[208], ATRP^[209] und RAFT-Polymerisation^[210-211] beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit waren bis dato ausschließlich RAFT-Polymerisationen durchgeführt

worden. Auch für die Synthese der Blockcopolymere wurde auf diese Methode zurückgegriffen, da die Reaktionsbedingungen für die Polymerisation des zweiten Blockes schon in Kapitel 3.3.1 ausgearbeitet worden sind.

Zhu et al.^[210] führten kinetische Untersuchungen zur RAFT-Homopolymerisation von GMA unter verschiedenen Bedingungen durch: Die Reaktion wurde in Lösung und in Masse, sowie bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Weiterhin wurden die so erhaltenen Polymere erfolgreich als Makro-CTAs zur Kettenverlängerung mit GMA eingesetzt. In einer weitergehenden Publikation von Cheng et al.^[211] wurden GMA-haltige Blockcopolymere durch Polymerisation bei 60 °C in Masse mit ähnlich guten Ergebnissen durchgeführt. Daher wurde auch in dieser Arbeit die Synthese des ersten Blocks P(MMA-*co*-GMA) ausgehend von diesen Bedingungen optimiert. Die Ergebnisse hierzu sind in Tabelle 16 zusammengefasst, sowie in Abbildung 47 als kinetische Plots aufgetragen.

Tabelle 16: GPC-Ergebnisse (in THF) der RAFT-Polymerisation von MMA
GMA (1/1) in Masse bei 60 °C; [Mon]/[CTA]/[AIBN]=70/1/0,11.
Berechnung von M_n und \bar{D} mit LS und ohne linearen Fit.

	t [h]	Umsatz [%]	$M_{n,th.}$ [g/mol]	$M_{n,GPC}$ [g/mol]	\bar{D}	dn/dc [ml/g]
(1)	1,5	6	780	4.800	1,34	0,090
(2)	2	10	1.100	4.300	1,36	0,090
(3)	2	15	1.400	4.700	1,17	0,089
(4)	3	48	4.600	8.200	1,15	0,089
(5)*	4	79	7.400	12.600	1,33	0,089

* vernetzt.

Die zahlenmittleren Molmassen aller erhaltenen Polymere liegen deutlich über den jeweiligen theoretischen Molmassen. Der Grund hierfür könnte in einer ungenügenden Initiatoreffizienz liegen, die zum Beispiel durch Verunreinigungen des verwendeten CTAs begründet liegen könnte. In der Auftragung von $\ln([M_0]/[M_t])$ über der Zeit zeigt sich weiterhin (Abbildung 47, links), dass vor Beginn der eigentlichen Polymerisation eine deutliche Induktionsperiode von mehr als einer Stunde liegt. Nach dieser verläuft die Reaktion schnell und schon nach einer Reaktionszeit von vier Stunden werden hohe Umsätze um die 80 % erreicht und die Reaktionsmischung vergelt. Wie bei einer kontrolliert radikalischen Reaktion zu erwarten, sinkt die Dispersität des Polymers anfänglich, bevor sie mit beginnender Vergelung wieder deutlich ansteigt.^[180, 197-198] Die erhaltenen Dispersitäten der Polymere sind nichtsdestotrotz niedrig.

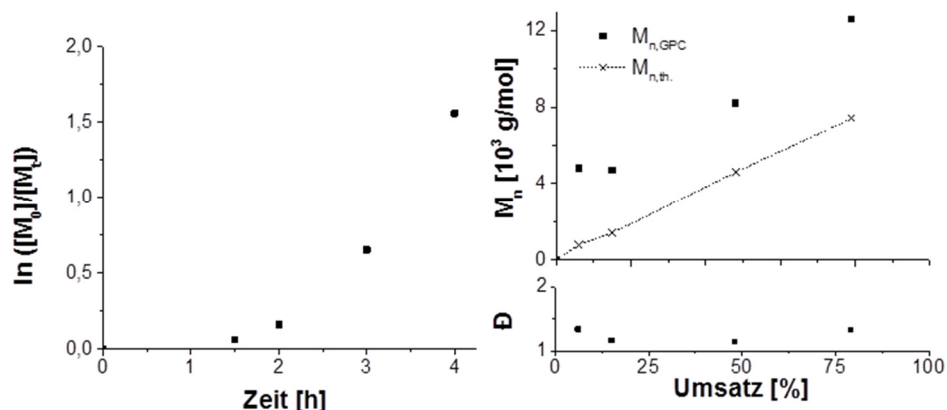


Abbildung 47: Kinetische Plots der Polymerisation von MMA & GMA (Verhältnis 1/1) in Masse bei 60 °C. Einträge **(1)** und **(3)** bis **(5)** aus Tabelle 16. $[Monomer]/[CTA]/[AIBN] = 67/1/0,1$.

Weiterhin sind in den ^1H -NMR-Spektren alle fünf Protonen der Glycidylgruppe klar zu erkennen (siehe Abbildung 48, oben), was zeigt, dass diese über den gesamten Reaktionsverlauf stabil sind. Davon ausgehend können die erhaltenen Polymere als Makro-CTA für die Herstellung eines Blockcopolymers eingesetzt werden.

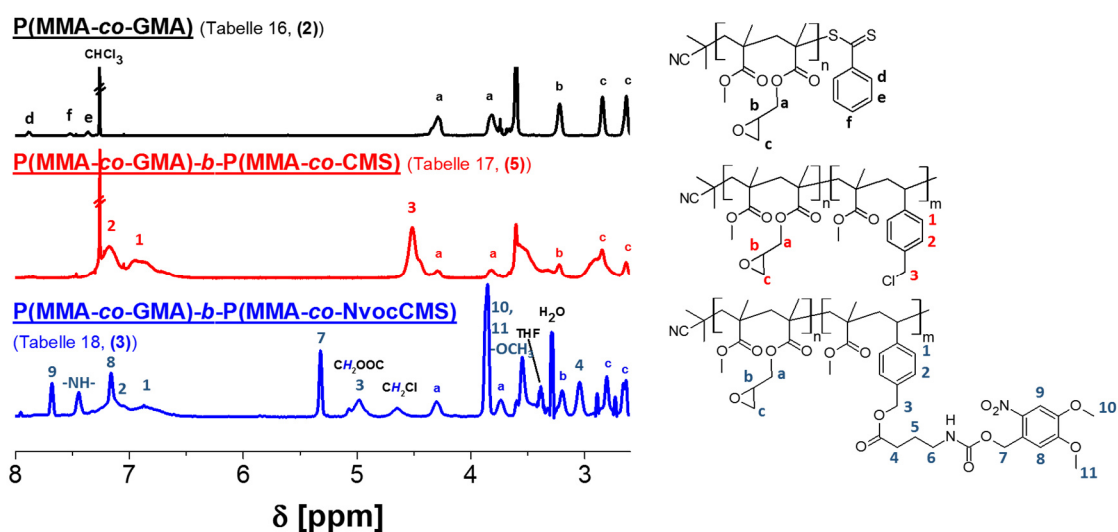


Abbildung 48: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren in CDCl_3 (oben und Mitte) bzw. in DMSO-d_6 des Nvoc-Aminohaltigen Blockcopolymers $P(\text{MMA-co-GMA})\text{-b-P}(\text{MMA-co-NvocCMS})$ und der dazugehörigen Precursorpolymere.

Im zweiten Schritt der Synthese wurde also versucht, einen zweiten längeren Block bestehend aus MMA und CMS im Verhältnis 2/1 in die Struktur einzuführen (siehe Tabelle 17). Hierfür wurden zwei verschieden lange Makro-CTAs mit den Molmassen 4.700 und 8.200 g/mol (jeweils Eintrag **(3)** und **(4)** von Tabelle 16) verwendet. Bei 70°C (Einträge **(1)** und **(2)**) wurden Polymere mit relativ hohen Dispersitäten ($> 1,50$) erhalten. Dies zeigte sich auch in einer ausgeprägten Schulter in den GPC-Kurven zu

hohen Molmassen hin. Dies deutet darauf hin, dass es vermehrt zu Abbruchreaktionen durch Radikalrekombination zweier reaktiver Kettenenden gekommen sein muss. Daraufhin wurde die Reaktionstemperatur auf 60 °C reduziert (Einträge **(3)** bis **(5)**). Die Reaktionszeit wurde dementsprechend angepasst und verlängert. Gleichzeitig wurde auch die Monomerkonzentration erhöht, um die Radikalkonzentration zu senken und so Rekombinationsreaktionen zurückzudrängen. Für die Einträge **(3)** und **(4)** wurde ein Verhältnis von Monomer zu CTA von 300/1 gewählt, für Eintrag **(5)** wurde es nochmals auf etwa 640/1 erhöht. In den Fällen **(3)** und **(5)** wurde eine ausreichend niedrige Dispersität erreicht, allerdings wurde bei Eintrag **(5)** nach 16 h Reaktionszeit nur ein Umsatz von 6 % erreicht, wohingegen bei Eintrag **(3)** nach 15 h schon 40 % der Monomere umgesetzt waren. Eine Reaktionszeit von 23 h wie bei Eintrag **(4)** hingegen führte wieder zu deutlich erhöhten Dispersitäten.

Tabelle 17: GPC-Ergebnisse (in THF) der RAFT-Polymerisation von MMA und CMS (2/1) in Anisol mit P(MMA-co-GMA) (Tabelle 16) als Makro-CTA. Berechnung von M_n und \bar{M}_w mit LS und ohne linearen Fit.

	$M_{n, \text{MakroCTA}}$ Eintrag Tabelle 16	$\frac{[\text{Mon}]}{[\text{MakroCTA}]}$ $\frac{[\text{AIBN}]}{[\text{AIBN}]}$	T [°C]	t [h]	Umsatz [%]	$M_{n, \text{th.}}$ [g/mol]	$M_{n, \text{GPC}}$ [g/mol]	\bar{M}_w	dn/dc [ml/g]
(1)	4.700 g/mol, (3)	178/1/0,28	70	9	81	21.600	21.100 ¹	1,63	0,116
(2)	8.200 g/mol, (4)	178/1/0,19	70	9	40	16.600	20.500 ¹	1,51	0,107
(3)	4.700 g/mol, (3)	317/1/0,44	60	15	24	13.600	12.000 ²	1,20	0,117
(4)	8.200 g/mol, (4)	300/1/0,41	60	23	34	20.200	18.400 ²	1,52	0,111
(5)	4.300 g/mol, (2)	639/1/0,37	60	17	6	8.800	10.600	1,16	0,109

¹ deutliche Schulter bei hohen Molmassen; ² leichte Schulter bei hohen Molmassen.

In den Elutionskurven (Abbildung 49) ist auch zu erkennen, dass praktisch kein unreaktierter Makroinitiator vorliegt. Die theoretische und die tatsächliche Molmasse lagen weiterhin nah beieinander. Im ¹H-NMR-Spektrum ist gut zu erkennen, dass die Glycidylgruppe des ersten Blockes auch nach der vergleichsweise langen Reaktionszeit bei erhöhter Temperatur noch intakt war (siehe Abbildung 48, Mitte). Dieses Material aus Eintrag **(5)** wurde also für den nächsten Schritt, die polymeranaloge Umsetzung mit Cäsiumcarbonat zum Nvoc-haltigen Polymer genutzt.

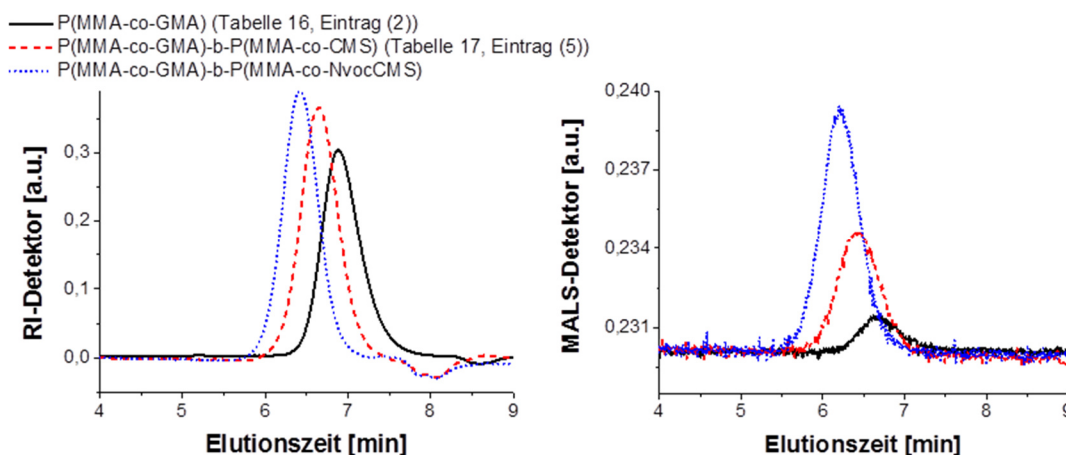


Abbildung 49: GPC-Kurven (Eluent: DMAc & 3 g/L LiCl) des Nvoc-aminohaltigen Blockcopolymers P(MMA-*co*-GMA)-b-P(MMA-*co*-NvocCMS) und der dazugehörigen Precursorpolymere.

Im letzten Schritt der Reaktionsfolge wurde das Nvoc-geschützte Amin über eine mit Cs_2CO_3 katalysierte Veresterung in das Polymer eingebracht (Abbildung 46, letzter Schritt). Die Reaktionsbedingungen wurden hier analog zu denen in Kapitel 3.3.1.1 gewählt. Dabei wurde zusätzlich auf vollständige Wasserfreiheit geachtet (arbeiten unter Stickstoff mit wasserfreiem DMF unter Verwendung von Molsieb). Das war wichtig, um die Konzentration von Hydroxidionen (aus der Reaktion Wasser mit Carbonatanionen) so gering wie möglich zu halten. Diese wären in Kombination mit dem Gegenion Cäsium sehr nukleophil und damit in der Lage, den Glycidylring schnell zu öffnen.

Nach sieben Tagen Reaktion bei Raumtemperatur war der Umsatz der Chlorgruppen der CMS-Einheiten noch relativ gering, sodass in einem weiteren Ansatz die Reaktion über einen Monat laufen gelassen wurde. Überraschenderweise lag nach dieser Zeit der geschlossene Glycidylring zwar immer noch zu 100 % vor, jedoch waren immer noch nur etwa 65 % der CMS-Einheiten verestert (siehe ^1H -NMR-Spektrum, Abbildung 48 unten).

Tabelle 18: GPC-Ergebnisse (in DMAc&3 g/L LiCl) des Zielpolymers P(MMA-*co*-GMA)-b-P(MMA-*co*-NvocCMS) und der dazugehörigen Precursorpolymere. Berechnung von M_n und \bar{D} mit LS und ohne linearen Fit.

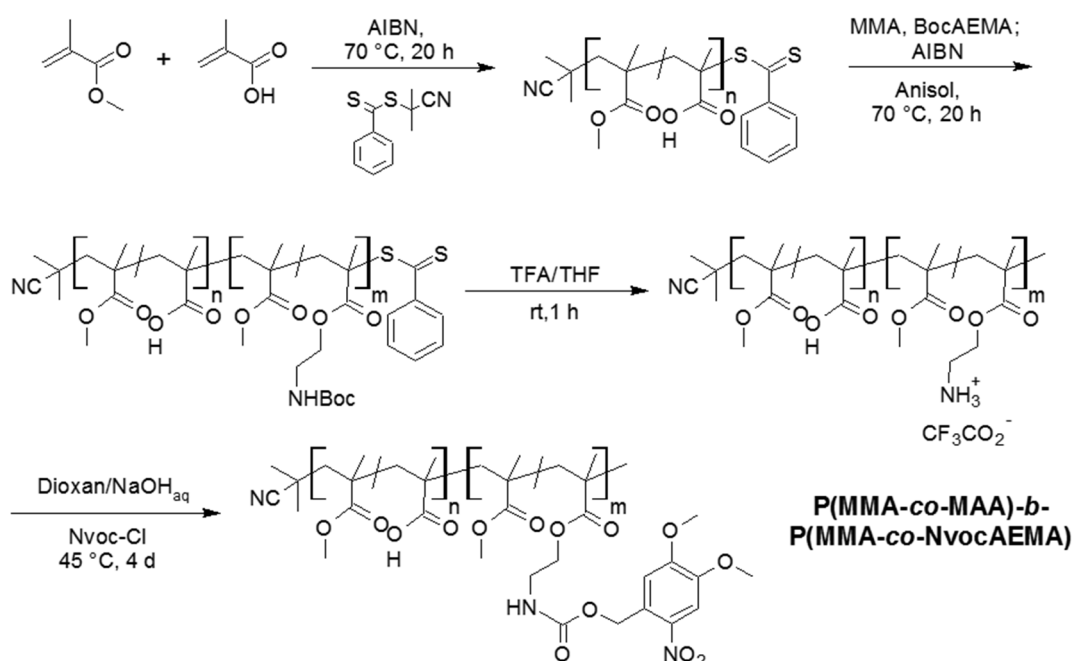
		$M_{n,th.}$ [g/mol]	$M_{n,GPC}$ [g/mol]	\bar{D}	dn/dc [ml/g]
(1) ¹	P(MMA- <i>co</i> -GMA)	1.100	4.700	1,62	0,090
(2) ²	P(MMA- <i>co</i> -GMA)-b-P(MMA- <i>co</i> -CMS)	8.800 ³	9.000	1,16	0,106
(3)	P(MMA- <i>co</i> -GMA)-b-P(MMA- <i>co</i> -NvocCMS)	12.700 ⁴	15.600	1,07	0,112

¹ Tabelle 16, Eintrag (2); ² Tabelle 17, Eintrag (5); ³ basierend auf $M_{n,GPC}$ von Eintrag (1); ⁴ bei vollständigem Umsatz aller Chloreinheiten.

In Tabelle 18 sind die theoretischen und tatsächlichen Molmassen der Reaktionsfolge zusammen gefasst. Bei Eintrag 3, der polymeranalogen Umsetzung, fällt auf, dass trotz unvollständiger Umsetzung der CMS-Einheiten bei gleichzeitiger enger Dispersität der Molmassenverteilung die gemessene Molmasse deutlich über dem theoretischen Wert liegt. Rekombinationsreaktionen, die zu einer Erhöhung der Masse führen würden, können als Grund ausgeschlossen werden, da sonst eine Schulter bei höheren Elutionsvolumina in der GPC-Kurve zu sehen wäre. Wahrscheinlicher ist, dass sich Agglomerate bilden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Synthese des Blockcopolymers effizient durchführbar ist, wenngleich die abschließende polymeranaloge Reaktion nur unvollständig erfolgt ist. Da die vorhandenen Chloridgruppen der CMS-Einheiten bei den geplanten photochemischen Reaktionen in dünnen Filmen keine relevanten Nebenreaktionen eingehen sollten, ist dies nur bedingt ein Problem. Allerdings könnte es ein Problem sein, dass der molare Gesamtgehalt an Chromophor im Polymer nur ca. 13 % beträgt, was die Gesamtabsorbanz des Polymers senkt. Auch aus diesem Grund wird im folgenden Kapitel die Synthese eines alternativen Polymersystems beschrieben.

3.3.2.2 Synthese von P(MMA-co-MAA)-*b*-P(MMA-co-NvocAEMA)



Schema 34: Synthesestrategie für das Blockcopolymer P(MMA-co-MAA)-*b*-P(MMA-co-NvocAEMA) mittels RAFT-Copolymerisation von MMA und MAA, Einführung eines zweiten Blockes aus MMA und ^tBocAEMA, anschließender Hydrolyse der ^tBoc-Schutzgruppe und Reaktion mit Nvoc-Cl.

Die zweite Strategie zur Synthese eines Nvoc-geschützten aminhaltigen Blockcopolymers ist in Schema 34 dargestellt. Hier sollte zunächst wieder ein Blockcopolymer mittels RAFT-Polymerisation hergestellt werden, welches in einem ersten kurzen Ankerblock Säuregruppen und im zweiten längeren Block eine ^tBoc-geschützte Aminofunktionalität trägt. Letztere sollte in einem nachfolgenden Schritt mit Trifluoressigsäure (TFA) entschützt werden, worauf das Amin mit 6-Nitroveratryloxycarbonylchlorid (Nvoc-Cl) photolabil geschützt werden sollte.

Tabelle 19: GPC-Ergebnisse (DMAc & 3g/L LiCl) der RAFT-Polymerisation von MMA und MAA (Verhältnis 2/1) in MeOH/EtOAc (1/3), [Mon]/[CTA]/[AIBN]=62/1/0,1. Berechnung von M_n und \bar{D} mit LS und ohne linearen Fit.

	t	T	Umsatz	$M_{n,th.}$	$M_{n,NMR}^1$	$M_{n,GPC}^2$	\bar{D}^2	dn/dc^2
	[h]	[°C]	[%]	[g/mol]	[g/mol]	[g/mol]		[ml/g]
(1)	20	70	49	3.100	7.100	7.100	1,34	0,094
(2)	18	60	15	1.100	4.600	5.100	2,12	0,100

¹ ¹H-NMR-Spektren in DMSO-*d*₆: Bestimmung über das Verhältnis der Integrale der Signale bei 7,49 ppm (Endgruppe), 12,42 ppm (COOH) und 3,56 ppm (OCH₃), siehe Abbildung 50;

² starke „Smileyform“ der GPC-Kalibrierkurven des MALS-Detektors aufgrund Angegebene Werte sind Näherungen des wahren Wertes, da der Analyt mit Säulenmaterial wechselwirkt.

Die Copolymerisation von MMA und MAA wurde nach einer Literaturvorschrift in einer Mischung aus Methanol und Ethylacetat durchgeführt.^[212] Die Temperatur wurde allerdings von den dort angegeben 80 °C auf 70 °C bzw. 60 °C reduziert, da mit den in dieser Arbeit verwendeten Reaktionsgefäßen nicht unter Überdruck (bei 80 °C kochen sowohl Methanol als auch Ethylacetat) gearbeitet werden konnten. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

Da die erhaltenen Polymere wegen der enthaltenen Säuregruppe sehr polar sind, wechselwirken sie stark mit dem Material der GPC-Säule. Dies führt dazu, dass Polymermoleküle mit höheren Molmassen aufgrund ihrer vielen polaren Gruppen später eluiert werden als eigentlich vorgesehen. Damit kommt es zu einer Überlagerung der Detektorsignale für unterschiedliche Molmassen, was eine exakte Bestimmung der Molmasse mit dieser Methode schwierig gestaltet. Daher wurden die molaren Massen auch aus den ¹H-NMR-Spektren (Abbildung 50) bestimmt. Für Eintrag **(1)** stimmen die Werte sehr gut überein. Für Eintrag **(2)** weicht der mittels NMR-Spektroskopie bestimmte Wert nach unten ab, was wie oben diskutiert darauf hindeuten könnte, dass die Elution der kürzeren Polymerketten überlagert ist von der der längeren Ketten. Aus diesem Grund sind auch die angegebenen Dispersitäten nur als Richtwerte zu betrachten: Sie sind vergleichsweise hoch, jedoch ist zu erkennen, dass bei einer Reaktionstemperatur

von 70 °C die Dispersität der Molmasse des erhaltenen Polymers deutlich niedriger ist als die bei 60 °C. Daher wurde mit ersterem Material der Molmasse 7.100 g/mol (Tabelle 19, Eintrag 1) das nachfolgende Blockcopolymer hergestellt.

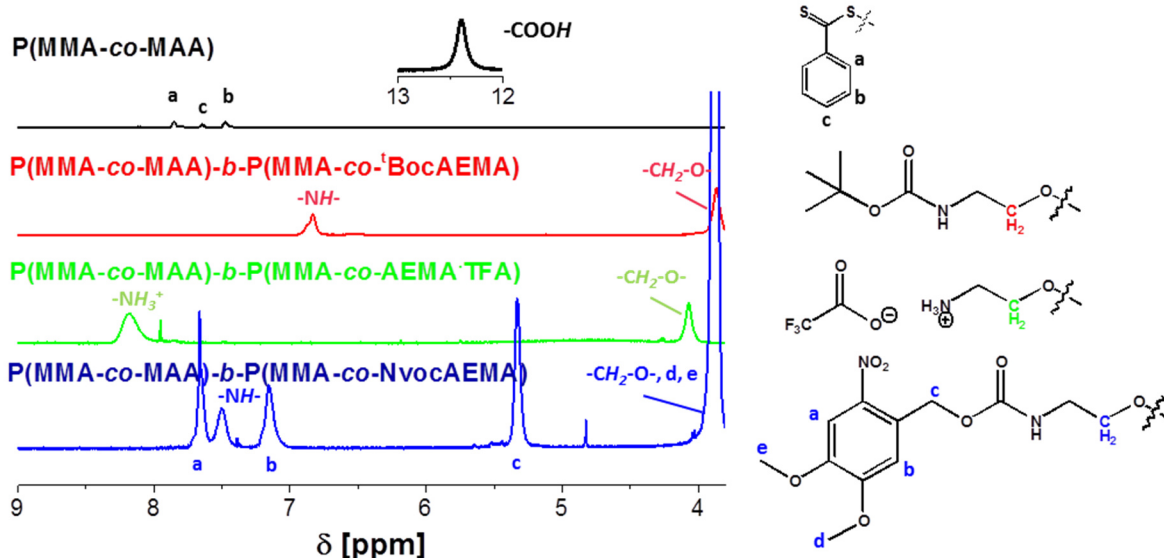


Abbildung 50: ^1H -NMR-Spektren in DMSO-d_6 des Zielpolymers $\text{P(MMA-co-MAA)-b-P(MMA-co-NvocAEMA)}$ und der dazugehörigen Precursorpolymere.

Die Polymerisation des zweiten Blockes bestehend aus $^t\text{BocAEMA}$ und MMA (Verhältnis 1:2) an den Makro-CTA P(MMA-co-MAA) erfolgte in einer Mischung aus Anisol und DMF bei 70 °C. Das Ergebnis war äußerst zufriedenstellend: Die Molmasse des resultierenden Polymers war trotz eines hohen Monomerumsatzes von mehr als 95 % monomodal und eng verteilt. Die Molmasse des zweiten Blocks betrug ca. 34.000 g/mol und war mit einem Polymerisationsgrad von etwa 240 deutlich länger als der vorhergehend synthetisierte Ankerblock (Polymerisationsgrad 74). Das ist positiv, da bei einer Anbindung an eine Oberfläche über einen kurzen Ankerblock die lange Nvoc-funktionelle Polymerkette eine große Fläche auf dem Substrat einnehmen kann. In den GPC-Kurven (Abbildung 51) ist zu erkennen, dass nach der Polymerisation des zweiten Blockes kein unreaktierter Makro-CTA mehr vorlag, was auf eine quasi vollständige Endfunktionalität hinweist. Allerdings ist bei hohen Elutionszeiten ein kleineres Signal zu erkennen. Dieses deutet an, dass neben dem Blockcopolymer auch Ketten aus reinem MMA und $^t\text{BocAEMA}$ durch freie radikalische Polymerisation entstanden sind. Dies ist zwar nicht optimal bezüglich des Reaktionsverlaufs, stören würden die zusätzlichen Ketten ohne den Ankerblock bei den folgenden Reaktionen und beim Graften auf die Oberfläche aber auch nicht.

Der dritte Reaktionsschritt umfasste die Entschützung der Aminogruppe mit Trifluoressigsäure (TFA) in THF. Die Entschützung war laut ^1H -NMR-Spektrum vollständig (Abbildung 50) – die Signale des Carbamatprotons bei 6,8 und 6,5 ppm waren nach der Reaktion vollständig verschwunden; dafür war das Signal des mit TFA protonierten primären Amins bei 8,2 ppm neu aufgetaucht. Die Molmasse des resultierenden Polymers war weiterhin monomodal und eng verteilt (Tabelle 20).

Tabelle 20 GPC-Ergebnisse (in DMAc & g/L LiCl) des Zielpolymers P(MMA-*co*-MAA)-*b*-P(MMA-*co*-NvocAEMA) und der dazugehörigen Precursorpolymere. Berechnung von M_n und \bar{D} mit LS und ohne linearen Fit.:

	$M_{n, \text{GPC}}$ [g/mol]	\bar{D}	dn/dc [ml/g]
P(MMA- <i>co</i> -MAA) ¹	7.100	1,34	0,094
P(MMA- <i>co</i> -MAA)- <i>b</i> -P(MMA- <i>co</i> - ^t BocAEMA) ²	41.300	1,04	0,057
P(MMA- <i>co</i> -MAA)- <i>b</i> -P(MMA- <i>co</i> -AEMA·TFA)	56.000	1,06	0,067
P(MMA- <i>co</i> -MAA)- <i>b</i> -P(MMA- <i>co</i> -NvocAEMA)	83.500	1,18	0,077

¹ Tabelle 19 ,Eintrag (1); ² [Mon]/[MakroCTA]/[AIBN] = 270/1/0,4.

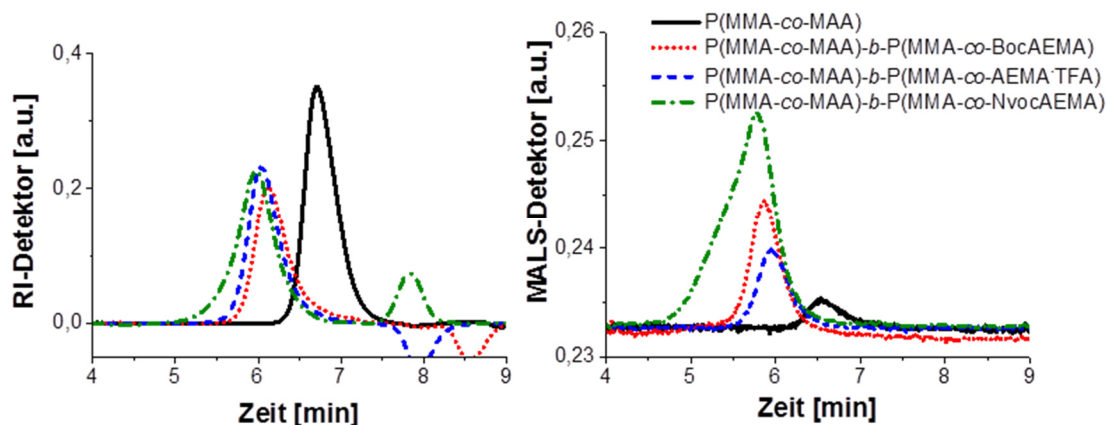


Abbildung 51: Elutionskurven des Zielpolymers P(MMA-*co*-MAA)-*b*-P(MMA-*co*-NvocAEMA) und der dazugehörigen Precursorpolymere in DMAc&3 g/L LiCl.

Im letzten Schritt wurde das Polymer mit den ungeschützten Aminogruppen mit Nvoc-Cl umgesetzt, um das photolabil geschützte Endprodukt zu erhalten. Die Reaktion war nach sechs Tagen bei Raumtemperatur vollständig: Im ^1H -NMR-Spektrum des Produkts (siehe Abbildung 52) fehlte das Signal der freien Aminogruppe, wohingegen zwischen 8 und 9 ppm die Signale der aromatischen Protonen und des Carbamatprotons deutlich sichtbar waren. Die GPC-Kurve zeigt, dass die Molmasse des Polymers weiterhin monomodal verteilt ist. Allerdings ist im Signal des MALS-Detektors zu erkennen, dass eine Schulter bei höheren Molmassen hinzugekommen ist. Das zeigt sich auch in der leicht erhöhten Dispersität der Molmasse (Tabelle 20). Vermutlich kam es auch hier durch

Zersetzung der Dithioester-Endgruppen teilweise zu Kopplungen von jeweils zwei Ketten durch Disulfidbrücken. Dies sollte für die Fixierung der Ketten auf einem Substrat später allerdings kein Problem sein.

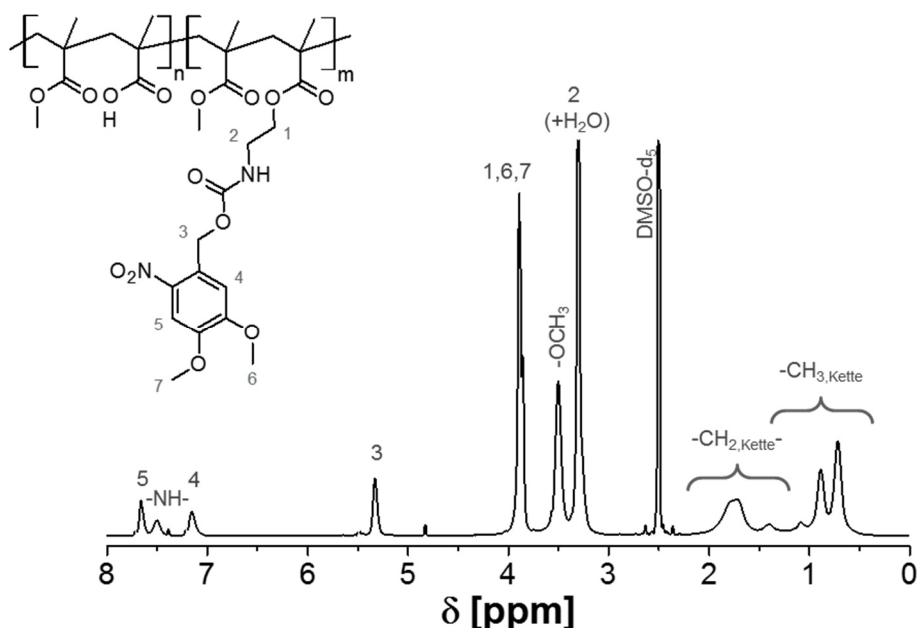


Abbildung 52: ^1H -NMR-Spektrum des Blockcopolymers $\text{P}(\text{MMA-co-MAA})\text{-}b\text{-P}(\text{MMA-co-NvocAEMA})$ in DMSO-d_6 .

Zusammenfassend ist die Synthese des Blockcopolymers sehr effizient durchführbar. Zwar muss bei der Polymerisation des ersten und des zweiten Blockes bei niedrigem Monomerumsätzen gearbeitet werden um niedrige Molmassen mit geringen Dispersitäten zu erhalten, jedoch erfolgen die anschließenden polymeranalogen Reaktionen effizient und vollständig. Positiv hoch ist auch der molare Gesamtgehalt an Chromophor im Polymer von ca. 27 %, was durch die hohe Kettenlänge des zweiten Blocks erreicht werden konnte und die GesamtabSORBanz des Polymers positiv beeinflussen sollte.

Die wichtigsten Eigenschaften der beiden verschiedenen Typen an Blockcopolymeren sind noch einmal zusammengefasst.

Tabelle 21: Übersicht über die synthetisierten Nvoc-haltigen Blockcopolymere.

	Nvoc-Gehalt	$M_{n,\text{Ankerblock}}$ [g/mol]	$M_{n,\text{gesamt}}$ [g/mol]	$M_{n,\text{Ankerblock}} / M_{n,\text{Nvoc-Block}}$
P(MMA-co-GMA)-<i>b</i>-P(MMA-co-NvocCMS)	13 %	4.700	15.600	1 / 2,3
P(MMA-co-MAA)-<i>b</i>-P(MMA-co-NvocAEMA)	27 %	7.100	83.500	1 / 10,8

3.3.3 Präparation dünner Schichten der (Block-)Copolymere

Aus den in den Kapiteln 3.3.1 und 3.3.2 hergestellten Polymeren sollten nun dünne Schichten für die spätere Laserstrukturierung hergestellt werden. Die einfachen Copolymere ohne Ankerblock aus Kapitel 3.3.1 wurden hierfür durch einfaches Aufschleudern präpariert. Hierfür wurde eine Methylethylketon(MEK)-Lösung mit einem bis anderthalb Masseprozent (wt.-%) P(MMA-*co*-NvocCMS) bzw. P(MMA-*co*-NvocAEMA) hergestellt. Da die Schichtdicke von durch Aufschleudern erhaltener Schichten nicht nur von der Viskosität der Lösung, sondern auch von der Umdrehungsgeschwindigkeit abhängt, wurden durch Einstellen der Umdrehungszahlen des Spincoaters auf 70 bis 100 Umdrehungen pro Sekunde (rps) Schichtdicken zwischen 18-30 nm erreicht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 22 für das NvocAEMA-Copolymer zusammengefasst.

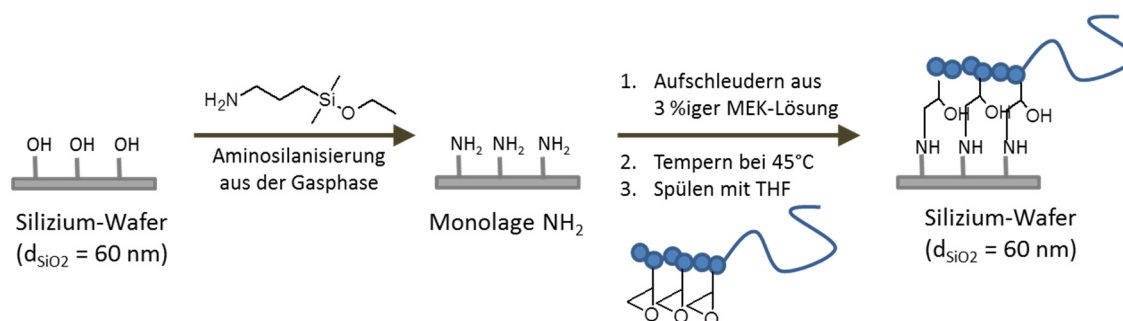
Tabelle 22: Zusammenhang zw. Konzentration (in wt.-%) einer MEK-Lösung von P(MMA-*co*-Nvoc-AEMA), Drehgeschwindigkeit und der aufgeschleuderten Schichtdicke (ellipsometrisch bestimmt).

wt.-%	Drehgeschwindigkeit	Schichtdicke ¹
1,0 %	70 rps	19 nm
1,0 %	100 rps	18 nm
1,5 %	70 rps	30 nm

Dünnere homogene Schichten als die eben beschriebenen konnten mittels Aufschleudern nicht hergestellt werden, weshalb für die Präparation dünnerer Schichten Blockcopolymere über mehrere Schritte kovalent auf der Oberfläche fixiert werden sollten. Die Prozedur war dabei abhängig von der Art der gewählten Ankergruppe. Das in Kapitel 3.3.2.1 synthetisierte Blockcopolymer mit der Glycidylgruppe als Anker sollte über eine nukleophile Ringöffnung durch auf der Waferoberfläche befindliche Gruppen fixiert werden. Die Hydroxy-Gruppen der nativen SiO_x-Schicht reagieren allerdings erst ab Temperaturen von ca. 130-140 °C effektiv mit den Glycidylgruppen. Bei diesen Temperaturen deutet die thermogravimetrische Analyse der Nvoc-geschützten Amine (Abbildung 36, Abbildung 41 rechts) zwar an, dass diese noch stabil sind. Allerdings ist zu vermuten, dass es in den präparierten dünnen Schichten bei längerer Einwirkung dieser Temperaturen trotzdem zu einer Zersetzung der Funktionalität kommen kann.

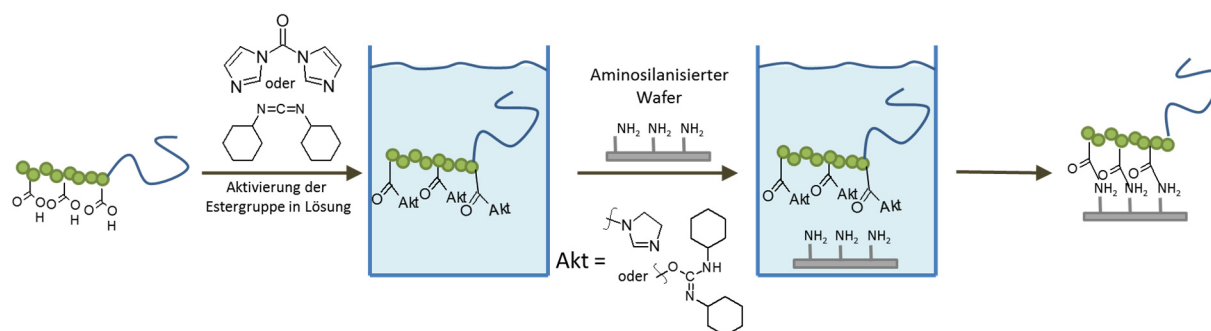
Daher sollten stattdessen auf der Oberfläche durch Aminosilanisierung reaktivere Gruppen für die Reaktion eingeführt werden. Hierzu wurde auf den zu beschichtenden Wafer eine Monolage Aminopropyldimethylmonoethoxysilan (APDMS) mittels Gasphasenbeschichtung aufgebracht. Auf die so modifizierte Oberfläche sollte das Polymer aus einer

MEK-Lösung aufgeschleudert werden, um dann im Trockenschrank bei 50 °C mit dem Glycidylring zu reagieren. Die Reaktionsfolge ist in Schema 35 dargestellt. Nach dem letzten Reaktionsschritt sollten weiterhin nicht abreagierte Aminogruppen an der Oberfläche mit Acetylchlorid (Lösung mit Et₃N in THF) geblockt werden, damit diese später nicht mit dem Fluoreszenzmarker reagieren könnten.



Schema 35: Verankerung dünner Schichten des Blockcopolymers P(MMA-*co*-GMA)-*b*-P(MMA-*co*-NvocCMS) auf einer aminosilanisierten Oberfläche über nukleophilen Ringöffnung der Glycidylgruppen durch die Aminogruppen.

Die Vorversuche zu dieser Reaktion wurden mit dem Precursorpolymer P(MMA-*co*-GMA)-*b*-P(MMA-*co*-VBC) durchgeführt. Die ellipsometrisch bestimmte Schichtdicke lag nach drei Stunden bei 50 °C und anschließendem gründlichen Spülen mit THF bei 2 nm. Nach der Behandlung mit der Acetylchloridlösung wiederum war keine Schichtdicke mehr zu bestimmen. Dies deutet darauf hin, dass die Bindungen zur Oberfläche hydrolysiert wurden, wodurch das Polymer heruntergewaschen wurde.



Schema 36: Verankerung dünner Schichten des Blockcopolymers P(MMA-*co*-MAA)-*b*-P(MMA-*co*-NvocAEMA) auf aminosilanisierter Oberfläche durch Überführung der Säure in einen Aktivester.

Als zweites sollte das in Kapitel 3.3.2.2 hergestellte Blockcopolymer P(MMA-*co*-MAA)-*b*-P(MMA-*co*-NvocAEMA) auf einem Siliziumwafer verankert werden. Da eine direkte Veresterung mit den OH-Gruppen der Oberfläche bei sehr hohen Temperaturen stattfinden müsste, wurde die Methacrylsäure mithilfe der Kupplungsreagenzien N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) bzw. 1,1'-Carbonyldiimidazol (CDI) in einen Aktivester

umgewandelt. Dessen Reaktion mit Hydroxygruppen verläuft zwar leichter als mit der reinen Säure, allerdings immer noch bei relativ hohen Temperaturen. Darum wurde auch hier wiederum die Siliziumoberfläche aminofunktionalisiert. Die Amidbildung sollte so auch bei Raumtemperatur bzw. bei leicht erhöhter Temperatur effizient verlaufen. Da die Aktivester nicht isolierbar sind, sollte die Anbindung nasschemisch erfolgen. Das Reaktionsschema ist in Schema 36 skizziert.

Die ersten Tests für diese Anbindung wurden mit P(MMA-*co*-MAA) durchgeführt. Die Ergebnisse hierzu sind in Tabelle 23 zusammengefasst. Es ist zu sehen, dass weder für DCC noch für CDI nach einer Reaktionszeit von sechs Stunden eine Anbindung an die Oberfläche zu erkennen ist. Für die Reaktion mittels CDI war auch nach einer Nacht bei 50 °C keine Anbindung zu erkennen. Die Anbindung mit DCC hingegen schien erfolgreich, da sich nach dieser Zeit mittels Ellipsometrie eine Schichtdicke von 2 nm detektieren ließ, sowie der statische Kontaktwinkel Θ deutlich von dem der Ausgangsprobe sowie den anderen Proben zu unterscheiden war.

Tabelle 23: Ergebnisse der Anbindung von P(MMA-*co*-MAA) bei 50 °C an einen aminosilanierten Wafer mit verschiedenen Reagenzien zur Überführung in einen Aktivester.

Reagens	Reaktionsdauer	d [nm] ¹	Θ ²
CDI	6 h	-	59° ³
“	16 h	<0,5 nm	61° ³
DCC	6 h	-	60° ³
“	16 h	3,5 nm	81°
+ AcCl	6 h	2,0 nm	73°

¹ bestimmt mittels Ellipsometrie; ² statischer Kontaktwinkel; ³ entspricht in etwa dem Wert des unbeschichteten aminosilanierten Wafers.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde nun versucht, auch das gesamte Blockcopolymer P(MMA-*co*-MAA)-*b*-P(MMA-*co*-NvocAEMA) anzubinden. Auch dieses wurde in Lösung zuerst mit DCC umgesetzt, um dann mit der aminosilanierten Oberfläche bei 50 °C über Nacht reagieren zu können. Nachfolgend wurden sie mit einer Lösung aus Acetylchlorid (AcCl) in THF behandelt. Die Ellipsometrie-Messungen zeigten, dass nach Aufgraben des Polymers durch Aktivierung mit DCC eine Schichtdicke von fast 5 nm erreicht wurde. Gleichzeitig war der statische Kontaktwinkel Θ nur wenig höher als der des unbeschichteten aminosilanierten Wafers (Tabelle 24).

Tabelle 24: Ergebnisse der Anbindung von P(MMA-*co*-MAA)-*b*-P(MMA-*co*-NvocAEMA bei 50 °C an aminosilanisierten Wafer durch Überführung der Säuregruppen in DCC-Aktivester.

Reagens	Reaktionsdauer	d [nm] ¹	θ
DCC	16 h	4,8 nm	66°
+ AcCl	6 h	1,0 nm	65°

¹ bestimmt mittels Ellipsometrie; ² statischer Kontaktwinkel.

Um zu zeigen, dass diese Nachbehandlung effektiv ist, wurden die verschiedenen Schichten mit einer THF-Lösung von Fluoresceinisothiocyanat (FITC) behandelt, welches selektiv an freie Aminogruppen, nicht aber an Hydroxy-, Amidgruppen, o.ä. bindet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 53 dargestellt. Hier sind Fluoreszenzscanner-Aufnahmen von Wafern mit unterschiedlich behandelten Oberflächen dargestellt. Zum einen ist ganz links der mit dem Blockcopolymer beschichtete Wafer zu sehen (1). In der Mitte ist die gleiche Schicht zu sehen, die mit einer AcCl-Lösung nachbehandelt wurde (2). Ganz rechts ist dann die mit AcCl-nachbehandelte und abschließend mit einer Quecksilberdampflampe bestrahlte Probe zu sehen (3), was zu einer Entschützung der Nvoc-geschützten Aminogruppen geführt haben sollte. Alle Wafer wurden nach ihrer jeweiligen Behandlung in FITC-Lösung getaucht und anschließend gründlich mit Methanol und THF gespült. Es ist zu erkennen, dass die reine Blockcopolymerschicht nach Behandlung mit FITC-Lösung deutlich fluoresziert. Da die Aminogruppen des Polymers selbst geschützt sind, deutet dies darauf hin, dass die NH₂-Gruppen der aminosilanierten Oberfläche mit dem FITC reagieren und so die Fluoreszenz hervorrufen. Nach der Behandlung der Blockcopolymerschicht mit AcCl-Lösung ist zu sehen, dass die Fluoreszenz auf ein Minimum reduziert wurde. Dies spricht dafür, dass die Kappung der überschüssigen Aminogruppen erfolgreich verlaufen ist. Die starke Fluoreszenz der behandelten Schicht nach der Bestrahlung mit der Quecksilberdampflampe beweist, dass die Nvoc-Schutzgruppen immer noch vorhanden sind.



Abbildung 53: Fluoreszenzscans von gegrifteten P(MMA-*co*-MAA)-*b*-P(MMA-*co*-NvocAEMA)-Schichten auf aminosilanisierter Oberfläche nach Reaktion mit FITC (Lösung in Methanol): 1. nicht nachbehandelte Polymerschicht; 2. mit AcCl nachbehandelte Schicht; 3. mit AcCl nachbehandelte und mit Hg-Dampflampe bestrahlte Schicht.

Ein analoger Test wurde auch für die gespincoateten Schichten des einfachen statistischen Copolymers (PMMA-*co*-NvocAEMA) durchgeführt. Die Beobachtungen hier zeigten, dass schon die gespincoatete unbehandelte Polymerschicht nach Behandlung mit FITC-Lösung kaum Fluoreszenz zeigt (analog Wafer Nummer 2 in Abbildung 53). Da also offensichtlich keine reaktiven Gruppen (z.B. Amine) an der Waferoberfläche für eine Reaktion mit FITC zur Verfügung standen, war hier eine Nachbehandlung mit einer AcCl-Lösung nicht nötig.

3.3.4 Bestrahlung mit gepulstem Femtosekunden-Laser

Wie in Schema 30 zu Anfang des dritten Kapitels dargestellt sollten die wie in Kapitel 3.3.3 präparierten Schichten nun mit fs-gepulstem Laserlicht bestrahlt werden. Das Ergebnis der Reaktion sollte anschließend über Markierung der freigesetzten Amino-gruppen mit dem Fluoreszenzmarker FITC detektiert werden.

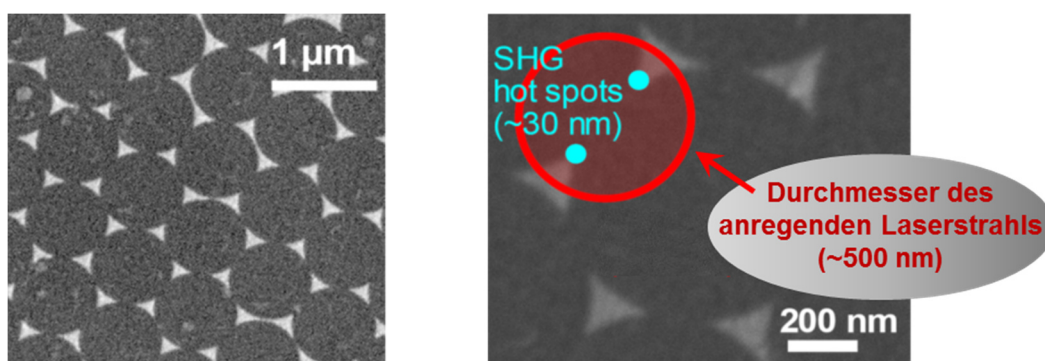


Abbildung 54: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von triangulären Goldnanostrukturen, sogenannten Fischer-Pattern.^[21]

Hierzu wurden zum einen Schichten des statistischen Copolymers P(MMA-*co*-NvocAEMA) mittels Aufschleudern, sowie zum anderen des aufgegrafteten Blockcopolymers P(MMA-*co*-MAA)-*b*-P(MMA-*co*-NvocAEMA) auf Glas und auf Fischer-Pattern präpariert. Fischer-Pattern^[21] (siehe Abbildung 54) sind periodische Anordnungen von dreieckigen Strukturen, die über Nanosphärenlithographie hergestellt werden können.^[213-214] An den spitzen Enden der Strukturen bilden sich bei Bestrahlung mit gepulstem Laserlicht SHG-Hotspots, die durch eine starke Feldüberhöhung an diesen Punkten verursacht werden. Das hier emittierte Licht, das eine halb so große Wellenlänge wie das eingestrahelte Licht und damit eine doppelt so hohe Energie aufweist, sollte in der Lage sein, auch schon bei niedrigen Laserleistungen eine Reaktion im Polymerfilm auszulösen.

Analoge Versuche wurden auch an den dünnen Schichten des Copolymers P(MMA-*co*-NvocCMS), sowie des Blockcopolymers P(MMA-*co*-MAA)-*b*-P(MMA-*co*-NvocAEMA) durchgeführt. Hier wurden jedoch keine Strukturen wie die in Abbildung 55 abgebildeten beobachtet. Beim statistischen Copolymer P(MMA-*co*-NvocCMS) kann dies durchaus an dem in Kapitel 3.3.1.1 diskutierten äußerst niedrigen Extinktionskoeffizienten ($\epsilon = 22 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$, siehe Tabelle 13) liegen. Entweder erfolgte also die photochemische Entschützung nur unzureichend, da zu wenig Licht absorbiert wurde, oder aber der Kontrast zwischen bestrahlter und nicht bestrahlter Fläche war zu niedrig. Für das Blockcopolymer liegt die Ursache für die nicht geglückte Detektion vermutlich darin, dass die präparierte sehr dünne Schicht nicht geschlossen ist, sondern vielmehr aus unregelmäßig verteilten Inseln besteht. Insgesamt könnte das aus den gleichen Gründen wie für das statistische Copolymer zu einem zu niedrigen Kontrast bzw. unzureichender Entschützung geführt haben.

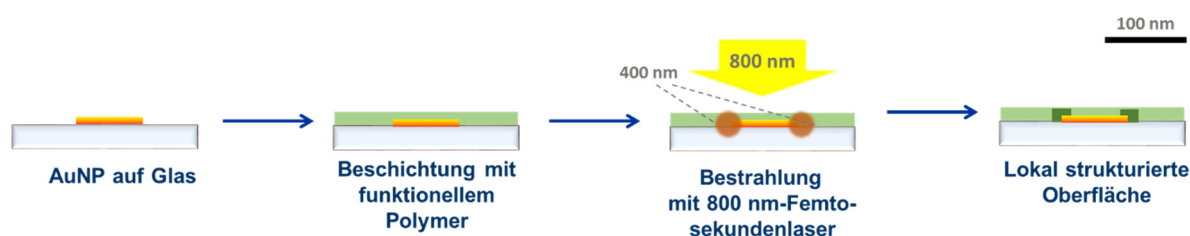
108

Strukturen im Nanometerbereich vorliegen, sollte diese Probe mit einer nicht diffraktionslimitierten Methode der Fluoreszenzmikroskopie untersucht werden. In diesem Fall führten Dr. Philipp Reichenbach und Thomas Kämpfe (beide IAPP, TU Dresden) Messungen an einem STORM-Mikroskop (Stochastic Optical Reconstruction Microscopy^[215-216]) durch. Für ihre Messungen nutzten sie das TIRF-STORM-Mikroskop (H2-Nikon STORM-TIRF, Nikon Eclipse TI) am Max-Planck-Institut für Molekulare Zellbiologie und Genetik (MPI-CBG) in Dresden. Da bei diesem Messaufbau zur Anregung der Fluorophore mit sehr hohen Laserleistung von bis zu 300 mW bei einer Wellenlänge von 647 nm (Laser DPSS 640) gearbeitet wird, mussten für diese Zwecke neue Proben mit einem Fluorophor hergestellt werden, welches deutlich stabiler gegen Bleaching (photochemisch induziertes Ausbleichen des Farbstoffes) ist als das bisher verwendete FITC. Als solches wurde der Atto 647N-NHS-Ester (Sigma Aldrich) verwendet. Die Anregungswellenlänge für diese Substanz liegt bei 647 nm, die Emissionswellenlänge bei 661 nm. Die Anbindung an das freie Amin erfolgt über den Aktivester des Fluorophors, genauer das *N*-Hydroxysuccinimid (NHS). Die ersten hierzu durchgeführten Messungen zeigten keine regelmäßigen fluoreszierenden Strukturen, die sich mit denen der Gold-dreiecke überschneiden. Weitere Untersuchungen laufen, da die Wartezeit für die Nutzung des STORM-Mikroskops sehr hoch ist.

Abschließend lässt sich sagen, dass erfolgreich dünne (18 nm, aus Copolymer) und sehr dünne (2 nm, aus Block-Copolymer) Schichten hergestellt werden konnten. Hierbei zeigten die Schichten des statistischen Copolymers die gewünschte erhöhte Reaktivität auf Fischer-Pattern gegenüber reinen Glas-Wafern. Obwohl eine weitere Charakterisierung mittels STORM-Mikroskopie noch aussteht, zeigen diese Resultate dass eine photochemische Charakterisierung physikalischer Oberflächen mit den erforschten Polymersystemen möglich ist.

4 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die vorliegende Dissertation ist im Rahmen des DFG-Projektes „Metallnanopartikel als nichtlineare optische Antennen in photoaktiven Polymermatrizen“ (Schwerpunktprogramm 1327 „(„Optisch erzeugte sub-100 nm-Strukturen für biomedizinische und technische Applikationen“) in Kooperation mit dem Institut für Angewandte Photophysik der TU Dresden (IAPP) entstanden. Ziel des Projektes war es, dünne Schichten funktionseller photoreaktiver Polymere herzustellen, die mittels neuer laserbasierter lithographischer Methoden im unteren Mikrometerbereich und wenn möglich im Nanometerbereich strukturiert werden sollten. Das angestrebte Prinzip der lithographischen Strukturierung ist in Schema 37 dargestellt: Eine photoreaktive funktionelle Schicht auf einer Anordnung von Goldnanopartikeln (AuNP) wird mit einem gepulsten Titan:Saphir-Femtosekundenlaser der Zentralwellenlänge 800 nm bestrahlt. Licht dieser Wellenlänge soll vom eingesetzten Polymer nicht absorbiert werden und damit keine Reaktion auslösen. An der Oberfläche der AuNPs aber soll es durch nicht-lineare optische Effekte (siehe Kapitel 2.2) auf 400 nm frequenzverdoppelt werden und kann damit im Nahfeld der Partikel durch lokale Feldüberhöhungen örtlich begrenzt chemische Reaktionen auslösen. Mit dieser Methode sollte es möglich sein, Strukturen unterhalb der Beugungs-limitierung des eingestrahnten Laserstrahls zu erzeugen.

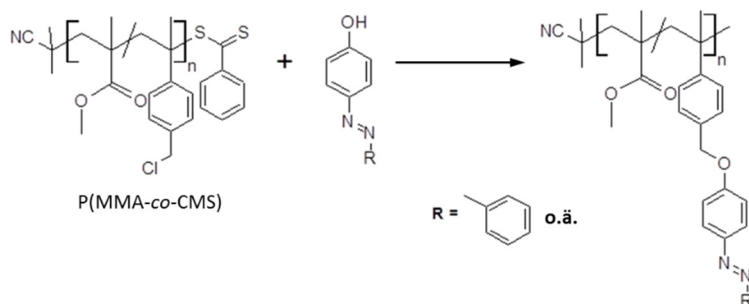


Schema 37: Sub-100 nm-Strukturierung dünner Polymerschichten mithilfe von nicht-linearen-optischen Effekten an Goldnanopartikeln.

Ziel dieser Dissertation war es, die verschiedenen photoreaktiven Materialien bereitzustellen, diese vollständig zu charakterisieren und dünne Schichten daraus herzustellen. Die Synthese der Materialien sollte nicht nur über Polymerisation funktioneller Monomere erfolgen, sondern vornehmlich über polymeranaloge Reaktionen an gut definierten linearen Polymeren. Diese sollten mittels kontrolliert radikalischer Polymerisation, in diesem Fall Radical Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization^[178-180] (RAFT-Polymerisation), hergestellt werden. Die Einführung verschiedener chromophorer Funktionalitäten in diese Grundgerüste ermöglichte es, die unterschiedlichen Charak-

teristika der erhaltenen Polymere tatsächlich auf die eingeführten Chromophore zurückzuführen und einen Einfluss der Eigenschaften des Grundgerüsts (verschiedene Molmassen M_n oder Dispersitäten \bar{D}) auszuschließen. Alle Polymere wurden ausführlich chromatographisch, spektroskopisch und thermisch untersucht, sowie hinsichtlich ihrer Absorptionseigenschaften und Photolysekinetik charakterisiert.

Im ersten Teil der Arbeit wurden azobenzehaltige Copolymere synthetisiert, die bei Bestrahlung eine reversible Photoreaktion und damit auch eine reversible Eigenschaftsänderung des Polymerfilms zeigen sollten (Kapitel 3.1). Dazu wurden zuerst verschieden substituierte Azobenzenderivate synthetisiert, die ein geeignetes Absorptionsmaximum für die SHG des Titan-Saphir-Lasers (Ti:Sa-Laser) bei 400 nm aufwiesen. Diese wurden dann hinsichtlich der Kinetik ihrer thermischen Rückisomerisierung untersucht. Eine möglichst langsame Rückreaktion sollte es ermöglichen, die durch Laserstrahlung induzierten strukturellen Veränderungen in einem Polymerfilm mit diesen Molekülen so lange beizubehalten, dass eine Detektion mittels AFM oder Absorptionsmessungen möglich ist. Aus geeigneten Derivaten wurden dann verschiedene azobenzehaltige Polymere synthetisiert. Das Rückgrat dieser Polymere bildete ein Methylmethacrylat-Chlormethylstyrol-Copolymer (P(MMA-co-CMS)). Die Funktionalisierung erfolgte über eine nukleophile Substitution mit hydroxyfunktionellen Azobenzenderivaten (Schema 38).

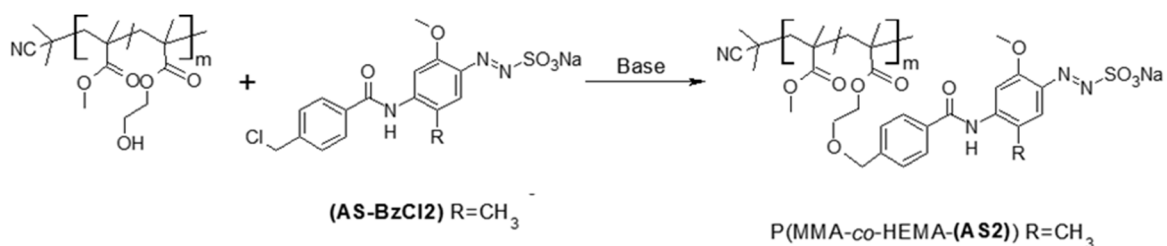


Schema 38: Synthese azobenzehaltiger Copolymere über polymeranaloge Substitutionsreaktion.

Im Vorfeld dazu wurde systematisch die Abhängigkeit der thermischen *cis-trans*-Isomerisierung vom Substitutionsmuster der Azobenzene untersucht, um zu verstehen, auf welcher Zeitskala die reversiblen Eigenschaftsänderungen des Polymerfilms zu beobachten sein würden (Kapitel 3.1.3). Anschließend wurden dünne Schichten geeigneter Polymere hergestellt und am IAPP mit einem Femtosekunden-Laser (*fs*-Laser) bzw. einem CW-Laser bei Leistungen zwischen 2 und 15 mW bestrahlt (Kapitel 3.1.4). Eine Reaktion der Azobenzene sollte über eine Änderung der Lichtabsorption

der Schicht oder eine topographische Veränderung der Oberfläche mittels AFM detektiert werden. Die Bestrahlung mit dem CW-Laser führte zu keiner Reaktion, wohingegen beim gepulsten Laser ab einer Leistung von 9 mW Reaktionen auftraten, welche über eine erhöhte Transmission nachgewiesen werden konnten. Dies deutet darauf hin, dass nichtlinear-optische Effekte (SHG oder Zweiphotonenabsorption) der Grund für die photochemische Reaktion sind. Als allerdings mittels AFM die Topographie der Filme untersucht wurde, wurde festgestellt, dass schon ab einer Leistung von 2 mW eine Verformung der Oberfläche stattfindet. Die beobachtete Aufwölbung der Oberfläche bzw. die Kraterbildung wurden auf Zersetzungsreaktionen der Azobenzenderivate zurückgeführt. Da die Detektion von Veränderungen der Transmission allerdings erst ab 9 mW messbar war und eine Deformation der Oberfläche bei weniger als 2 mW Laserleistung nicht detektiert wurde, wurde aus den Ergebnissen geschlossen, dass sich die synthetisierten Azobenzen-Polymere nicht dazu eignen, sub-100 nm-Strukturen mittels nichtlinear-optischer Effekte in dünne Schichten einzubringen.

Daraufhin wurden im zweiten Teil der Arbeit Arylazosulfonat-Polymere synthetisiert, die bei Bestrahlung eine irreversible Vernetzungsreaktion durchlaufen (Kapitel 3.2). Da die Arylazosulfonatgruppe als Radikalfänger während der Polymerisation fungiert, gestaltete sich die Synthese über kontrolliert-radikalische Polymerisation eines funktionellen Monomers (Kapitel 3.2.1) schwierig. Aus diesem Grund wurde das Chromophor auch hier polymeranalog in ein Polymer eingeführt. Dies geschah über sein Chlormethylphenyl-Derivat, welches mit einem Methylmethacrylat-Hydroxymethylmethacrylat-Copolymer (P(MMA-*co*-HEMA)) reagierte (Schema 39, Kapitel 3.2.2).

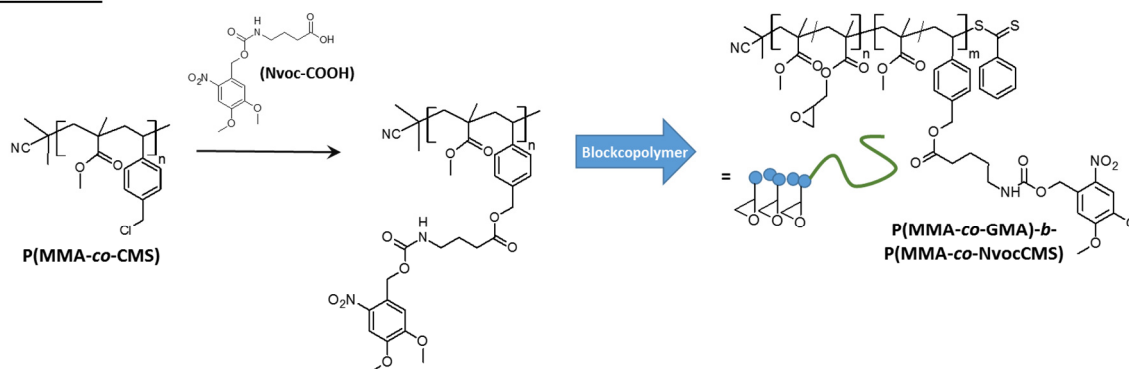


Schema 39: Synthese eines Arylazosulfonat-Polymers über polymeranaloge Substitutionsreaktion.

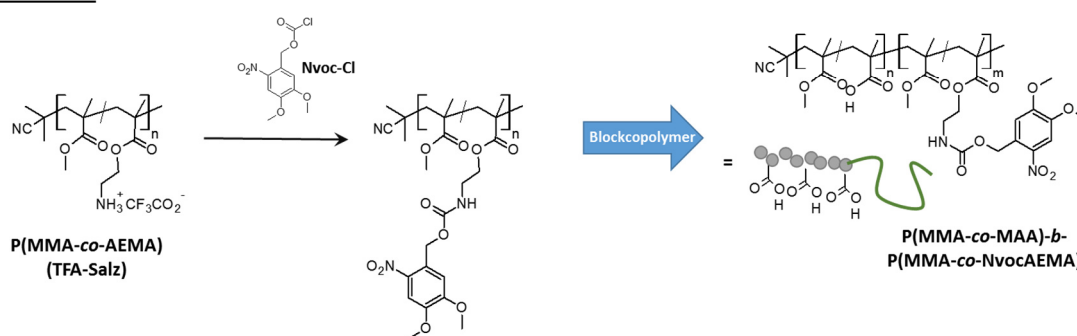
Die dünnen Schichten, die aus diesem arylazosulfonathaltigen Polymer hergestellt wurden, vernetzen bei Photolyse lokal, was zu einer Polaritäts- und Löslichkeitsänderung führt. Diese Eigenschaftsänderungen sind mittels Rasterkraftmikroskopie über Unterschiede im Elastizitätsmodul messbar. Im größeren Mikrometermaßstab nach Bestrahlung mit einer Quecksilberdampfampe (Hg-Dampfampe) durch ein TEM-Grid war diese Änderung gut detektierbar (Abbildung 31, Kapitel 3.2.3). Die Bestrahlung im

unteren einstelligen Mikrometerbereich mit dem gepulsten *fs*-Laser hingegen führte nur bei sehr hohen Leistungen zu topographischen Veränderungen (Abbildung 32, Kapitel 3.2.3). Auch hier überwogen kraterartige Strukturen. Der Grund dafür, dass bei niedrigeren Leistungen kein Unterschied im Phasenkontrast zwischen bestrahlter und unbestrahlter Fläche detektiert werden konnte, lag vermutlich an der Rauigkeit der hergestellten Schichten. Die nach Bestrahlung mit der Hg-Dampflampe detektierte Phasendifferenz von etwa $1,5^\circ$ liegt deutlich unter den 10° , die schon durch inhomogene Oberflächen vorgetäuscht werden können. Kleinere Kontraste, die durch eine Veränderung des Elastizitätsmoduls hervorgerufen werden, sind damit kaum mehr detektierbar. Die hohen Oberflächenrauigkeiten konnten jedoch bei der Probenpräparation nicht vermieden werden, da zur Schichtpräparation des hochpolaren Polymers nur hochsiedende Lösungsmittel wie DMSO, DMF und Wasser verwendet werden konnten. Diese sind zwar in der Lage, das Polymer zu lösen, sind allerdings aufgrund ihres hohen Siedepunktes schlechte Filmbildner und führen zu inhomogenen Schichten.

Methode 1:



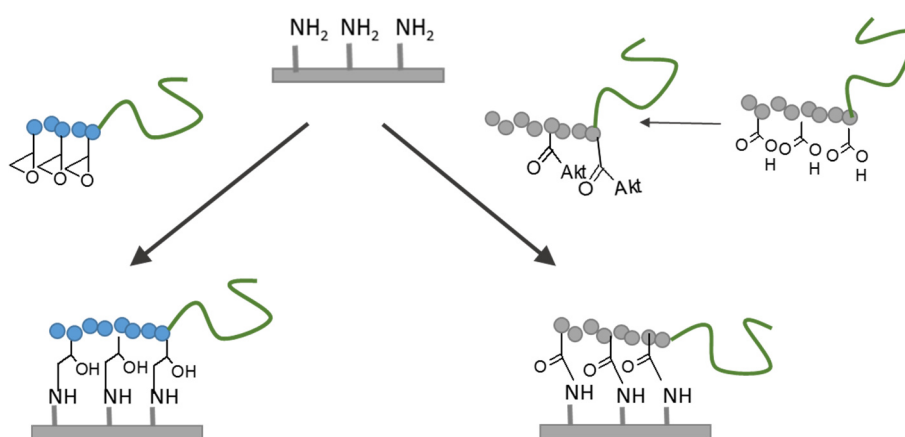
Methode 2:



Schema 40: Strategien zur Synthese Nvoc-geschützter Aminocopolymere und -blockcopolymere.

Im letzten Teil der Arbeit wurden für biologische Anwendungen interessante Nitroveratryloxycarbonyl- (Nvoc-)geschützte Aminopolymere hergestellt. Die Photolyse von Schichten solcher Materialien führt zur lokalen Freisetzung von Aminogruppen. Dies kann indirekt detektiert werden, indem diese mit fluoreszierenden Molekülen markiert

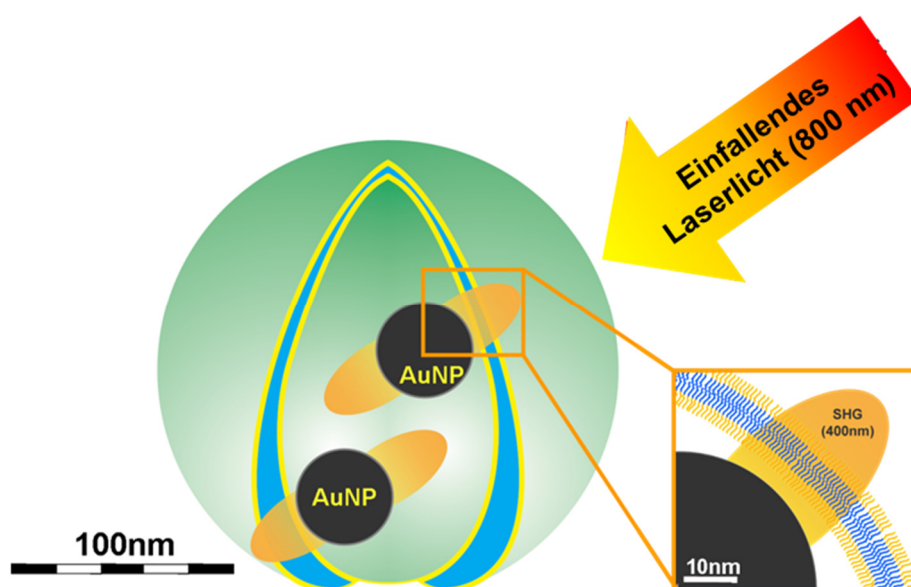
werden, welche wiederum im Fluoreszenzmikroskop sichtbar sind. Das Nvoc-Chromophor wurde in dieser Arbeit über zwei Strategien in das Polymer eingebracht. Zum einen wurde P(MMA-*co*-CMS) über das Carbonsäurederivat eines Nvoc-geschützten Amins modifiziert (Methode 1 in Schema 39, Kapitel 3.3.1.1). Zum anderen wurden die freien Aminogruppen eines Methylmethacrylat-Aminoethylmethacrylat-Copolymers (P(MMA-*co*-AEMA) direkt geschützt (Methode 2 in Schema 39, Kapitel 3.3.1.2). Diese Strategien wurden auch übernommen, um die analog funktionalisierten Teile zweier Blockcopolymere herzustellen (Kapitel 3.3.2). Der jeweils zweite Block sollte dahingehend funktionalisiert sein, dass er die Anbindung an eine aminosilanisierte Glas- oder Siliziumoberfläche erlaubt. Die unterschiedlichen Strategien zur Einführung der Nvoc-geschützten Aminogruppe, führten dazu, dass die Anbindung über verschiedene Gruppen erfolgen musste. Das Blockcopolymer mit dem Nvoc-Carbonsäure-Derivat sollte über einen Block mit Glycidylgruppen immobilisiert werden (Schema 40 links, Kapitel 3.3.2.1). Das Blockcopolymer mit der geschützten Aminoethylmethacrylat-Einheit sollte über aktivierte Säuregruppen der Acrylsäure angebunden werden (Schema 40 rechts, Kapitel 3.3.2.2).



Schema 41: Funktionalisierung eines aminosilanisierten Siliziumwafers mit Blockcopolymeren mit verschiedenen Ankergruppen. Links: Über Ringöffnung von Glycidylgruppen. Rechts: Durch Amidierung über den aktivierten Ester einer Carbonsäure.

Dünne Schichten der einfachen Copolymere (ca. 20 nm) und der Blockcopolymere (ca. 2 nm) wurden auf Glas, sowie auf triangulären Gold-Nanostrukturen (sog. Fischer-Pattern^[21], siehe Abbildung 54) aufgebracht und mit *fs*-Lasern bestrahlt (Kapitel 3.3.4). Für die Blockcopolymere konnte nach der anschließenden Markierung und fluoreszenzmikroskopischen Messung kaum ein Fluoreszenzsignal detektiert werden. Für die beiden einfachen statistischen Copolymere hingegen gelang die Detektion der fluoreszenzmarkierten freigesetzten Aminogruppen. Allerdings konnte nur für P(MMA-*co*-Nvoc-AEMA) wie erhofft ein Unterschied in der Fluoreszenz festgestellt werden, abhängig

davon ob die Photolysereaktion auf den Fischer-Pattern oder auf Glas stattgefunden hatte. Hier allerdings sah man, dass auf Gold auch bei niedrigeren Laserleistungen noch eine Fluoreszenzantwort detektiert werden konnte (Abbildung 55, Kapitel 3.3.4). Dies deutete darauf hin, dass die lokalen Feldüberhöhungen an den Nanopartikeln tatsächlich zur einer verstärkten Photolyse führen. Da die so dargestellten Strukturen in der normalen fluoreszenzmikroskopischen Aufnahme nur im Mikrometer-Bereich aufgelöst sind, sollte zusätzlich untersucht werden, ob die Fluoreszenzsignale auch im Nanometerbereich strukturiert vorliegen. Dies sollte über den Einsatz einer nicht diffraktionslimitierten Methode der Fluoreszenzmikroskopie erfolgen. Dr. Philipp Reichenbach und Thomas Kämpfe (beide IAPP, TU Dresden) planen dazu derzeit noch Messungen an einem STORM-Mikroskop (Stochastic Optical Reconstruction Microscopy^[215-216]) am Max-Planck-Institut für Molekulare Zellbiologie und Genetik in Dresden.



Schema 42: Schema zur photochemischen Strukturierung von Polymersommembranen mittels SHG und Feldüberhöhungen an Goldnanopartikeln aus dem Projektantrag „Metallnanopartikel als nichtlinear optische Antennen in photoaktiven Polymermatrizen: MNPs in Polymersomen und biomedizinische Anwendungsmöglichkeiten“ (DFG SPP 1327).

Fazit der vorliegenden Ergebnisse ist, dass das Nvoc-geschützte Aminoethylmethacrylat-Copolymer $P(\text{MMA-co-NvocAEMA})$, dessen Synthese in Kapitel 3.3.1.2 beschrieben ist, den derzeit vielversprechendsten Kandidaten für eine erfolgreiche sub-100 nm-Strukturierung dünner Schichten darstellt. Weiterhin ist auch das NvocAEMA-haltige Blockcopolymer $P(\text{MMA-co-MAA})-b-P(\text{MMA-co-NvocAEMA})$, dessen Synthese in Kapitel 3.3.2.2 vorgestellt ist, ein interessantes Material für weitergehende Arbeiten: Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse über die Synthese von photoreaktiven Blockcopolymeren, können genutzt werden, um Reaktionen in komplexeren 3D-Polymer-

Strukturen durchzuführen. Interessant sind hierbei vor allem sogenannte Polymersome, die als Drug-Delivery-Systeme oder auch als Nanoreaktoren ein hohes Potential für Anwendungen in der synthetischen Biologie und Biomedizin bergen.^[16, 62, 217-220] Um solche Strukturen zu bilden, müssten geeignete amphiphile Blockcopolymere synthetisiert werden, die ein Blocklängenverhältnis aufweisen, welches zur Bildung stabiler Vesikel in wässriger Lösung führt. Photolabil geschützte Aminogruppen in der so gebildeten Membran können dann gezielt freigesetzt werden. Auch ein photochemisch induzierter Zerfall der Membran oder eine Polaritätsänderung, wie sie zum Beispiel durch Photolyse von Arylazosulfonatgruppen möglich ist, wäre interessant. Fügt man einem solchen Polymersom noch Funktionalitäten hinzu, die in der Lage sind, Wechselwirkungen mit Goldnanopartikeln einzugehen, könnten diese gezielt in die Membran mit eingebaut werden. Denkbar ist, dass für die Auslösung solcher Reaktionen Goldnanopartikel als optische Antennen in die Blockcopolymer-Doppelschicht eingebracht werden. Bei Bestrahlung mit gepulstem Laserlicht könnten die nichtlinearen Feldüberhöhungen an den Metallnanopartikeln die Membran chemisch verändern. Das angestrebte Prinzip ist in Schema 42 dargestellt. Da das in dieser Arbeit verwendete 800 nm-Laserlicht nicht von organischem Gewebe absorbiert wird, könnten an derartig aufgebauten Nanocontainern als Fernziel Photoreaktionen über nichtlineare Feldüberhöhung an Goldnanopartikeln direkt in der Umgebung von biologischen Zellen durchgeführt werden.

5 EXPERIMENTALTEIL

5.1 ANALYTISCHE METHODEN

Die ^1H - (500,13 MHz) und ^{13}C -NMR-Spektren (125,74 MHz) wurden bei 30 °C in CDCl_3 bzw. DMSO-d_6 auf einem Bruker DRX 500 Spektrometer aufgenommen. Die Spektren wurden auf das Lösungsmittelsignal referenziert (CDCl_3 : $\delta(^1\text{H}) = 7,26$ ppm; $\delta(^{13}\text{C}) = 77,0$ ppm; DMSO-d_6 : $\delta(^1\text{H}) = 2,50$ ppm; $\delta(^{13}\text{C}) = 39,5$ ppm).

Die Bestimmung der Molmassen und Molmassenverteilungen in THF (Flussrate $1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) erfolgte mit einem modular aufgebauten GPC-System (Firma Knauer, Deutschland) bestehend aus einem Mehrwinkel-Lichtstreuendetektor (MALS-Detektor, DawnR-EOS, Wyatt Technologies, $\lambda = 632 \text{ nm}$) und einem Viskositäts- und Brechungsindexdetektor (RI-Detektor, ETA-2020 WEG Dr. Bures GmbH & Co. KG, Deutschland, $\lambda = 620 \text{ nm}$). Als Säule wurde der Typ PL MIXED-C mit einer Porengröße von $5 \mu\text{m}$ (Polymer Laboratories, Großbritannien) genutzt. Die Messungen in DMAc mit $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ LiCl als Eluent (Flussrate $1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) wurden analog mit einem MALS-Detektor (Mini-DAWN-LS-Detektor, Wyatt Technologies) und einem RI-Detektor (K2301, Fa. Knauer, Deutschland) auf einer PolarGel-M-Trennsäule von Agilent Technologies getrennt. Als Pumpen wurden in beiden Systemen HPLC-Pumpen von Agilent Technologies (Series 1200) verwendet.

Die UV-Vis-Messungen der photochemischen Reaktionen erfolgten in versiegelten Küvetten mit 1,0 bzw. 0,4 cm Tiefe (Hellma). Die Küvetten wurden in einen eigens angefertigten thermostatierten Probenhalter eingespannt und bei 25 °C temperiert. Durch Lichtleiter wurde der Probenhalter mit einem Cary 50 UV-Vis-Spektrophotometer (spektrale Bandbreite 1,5 nm, über eigene Software gesteuert), einer optischen Bank mit einer 300 W Hochdruck-HgXe-Lampe (Hamamatsu), einem Oriel 77250-Monochromator (Oriel) und einem Software-kontrollierten Shutter verbunden. Auf diese Weise konnten Software-gesteuerte *in-situ*-Messungen von thermischen und photochemischen Reaktionen durchgeführt werden.

Die Chromophorlösungen für die UV-Vis-Messungen wurden aus Stammlösungen durch entsprechende Verdünnung hergestellt. Die Chromophorkonzentration in den Lösungen lag zwischen $5\times 10^{-4} \text{ M}$ und $5\times 10^{-5} \text{ M}$ für alle Substanzen. Die dünnen Polymerfilme wurden durch Tauchbeschichtung auf einen Quarzglassträger hergestellt. Die Azobenzen-Polymer-Mischungen wurden aus Chloroform-Lösungen enthaltend 0,01 M Azobenzenderivat und 1 wt% PMMA hergestellt. Die Schichten der Azobenzen-

Copolymere wurden aus Lösungen mit 1 wt% Polymer in Chloroform hergestellt. Die Arylazosulfonat-Schichten wurden aus einer 4/1-MeOH/DMF-Lösung mit 3 wt% Copolymer tauchbeschichtet. Die Nvoc-Polymerschichten wurden aus 3 wt% THF/DMF-Lösung (v/v 4/1) tauchbeschichtet.

Die Schichtdicken-Messungen der dünnen Polymerschichten wurden mit einem Multiwellenlängenellipsometer vom Alpha SE (J. A. Woollam Co. Inc., USA) durchgeführt. Es misst simultan 180 Wellenlängen über einen Bereich von 380 bis 900 nm. Beim Alpha SE handelt es sich um ein Rotating-Compensator Ellipsometer. Die Auswertung der Messungen erfolgte mit dem Programm CompleteEASE 3.90 (J. A. Woollam Co. Inc., USA). Als Modell wurde ein Mehrschichtsystem aus Si/SiO₂/Polymer/Luft angenommen. Der Verlauf des Brechungsindex wurde mit einer Cauchy-Reihe gefittet. Die Schichtdicke der SiO₂-Schicht wurde vor jeder Messung separat bestimmt.

Die Raman-Spektren der azobenzehaltigen Proben wurden mit einem RAMAN Imaging System WITEC alpha300R (532 nm Laser, Leistung 0,01 mW), 0,25 s Integrationszeit und 500 bis 2000 Akkumulationen aufgenommen. Die Proben wurden auf Glasträgern gemessen. Die Spektren wurden mit der S-G-Methode gefiltert und basislinienkorrigiert. Da die Proben empfindlich gegenüber Laserstrahlung waren, wurde die niedrigste mögliche Laserleistung verwendet.

Die Messungen der Dynamischen Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) wurden unter Stickstoff auf einem DSC Q 1000 von TA Instruments im Temperaturbereich zwischen - 80 °C und 100-150 °C (abhängig von der thermischen Stabilität der Materialien) gemessen. Die Messgeschwindigkeit betrug +/-10 K/min. Ein Heiz-Kühl-Heiz-Zyklus wurde durchgeführt um eine einheitliche thermische Vorgeschichte und damit Vergleichbarkeit der Werte zu gewährleisten. Die Werte wurden aus dem zweiten Heizzyklus berechnet.

Die thermogravimetrischen Analysen (TGA) wurden unter Stickstoff auf einem TGA Q5000 von TA Instruments durchgeführt. Der Temperaturbereich umfasste Raumtemperatur bis 800°C mit einer Heizrate von 10 K/min.

Das verwendete Fluoreszenzmikroskop war ein Axio Imager.A1m (Carl Zeiss Jena GmbH). Die Proben wurden für die Fluoreszenzmikroskopie mit einer Quecksilber-Kurzbogenlampe und für optische Mikroskopie mit einer Halogenlampe bestrahlt. Die Kamera war eine SPOT Insight (Diagnostic Instruments Inc., Sterling Heights MI, USA). Die Objektive waren von Carl Zeiss Jena GmbH (5x, 10x Epiplan HD; 20x, 50x, 100x LD-EC Epiplan-

Neofluar HD DIC). Zur Messung und Auswertung wurde die Meta Series Software 7.1.1 von Molecular Devices (Downingtown PA, USA) genutzt.

Kontaktwinkelmessungen wurden mit Hilfe des Contact Angle Systems OCA der Firma Data Physics unter Verwendung der Methode des liegenden Tropfens bestimmt. Als Flüssigkeit wurde Millipore®-Wasser verwendet. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm SCA20.

5.2 AUFBAU FÜR DIE FS-LASER-BESTRAHLUNG

Für die Versuche zu nicht-linear optischen Effekten wurden die dünnen photoreaktiven Polymerschichten mit einem Ti:Sa-Femtosekundenlaser vom Typ "TiF-50" des russischen Herstellers Avesta bestrahlt. Die Pulsdauer betrug 50 fs bei einer Wiederholrate von 75 Mhz und einer Zentralwellenlänge von 800 nm.

Ein stufenloser Gradientenfilter diente dazu, die Laserleistung auf verschiedene Werte einzustellen. Zusammen mit weiteren Filtern kann der Laserstrahl mit einer Ausgangsleistung von 500 mW auf Leistungen in der Größenordnung von 1 mW oder darunter reduziert werden.

Der Strahlengang führt von unten in ein aufrecht stehendes Objektiv mit einer hohen numerischen Apertur. Das Immersionsobjektiv vom Typ "Apochromat TIRF" von Nikon hat eine 100-fache Vergrößerung, eine numerische Apertur von 1,49 und eine effektive Brennweite von 2 mm. Zwischen Objektiv und Probe muss sich Immersionsöl mit einem Brechungsindex von $n=1,5$ befinden. Dieses Objektiv fokussiert die Strahlen auf die darüber stehende Probe. Als Probensubstrate werden Deckgläser verwendet, auf deren Oberfläche die Probe aufgebracht wird. Durch das Deckglas hindurch wird dann der Laserstrahl auf die Oberseite fokussiert.

Das für die Transmissionsmessungen verwendete Spektrometer ist ein hochempfindliches "Maya 2000 Pro"-Spektrometer von Ocean Optics. Die Strahlung wird durch eine Linse mit 10 cm Brennweite auf den 25 μm breiten Spektrometerspalt fokussiert.

5.3 VERWENDETE CHEMIKALIEN

Substanz	Anbieter
Aceton (Chromasolv, $\geq 99,9$ %)	Sigma-Aldrich
Aceton ($\geq 99,5$ %)	Acros
1-Aminonaphthalen (~ 98 %)	Aldrich
3-Aminopropansäure (99 %)	Aldrich
Anisol (99 %)	Sigma-Aldrich
Azobenzen (Pestanal, analytical standard)	Fluka
Bromethan (≥ 99 %)	Sigma-Aldrich
Cäsiumcarbonat (99,9 % trace metals basis)	Aldrich
Chloroethylaminhydrochlorid (99 %)	Aldrich
Chloroform (p.a., amylenstabilisiert)	Fischer
Chloroform, deuteriert (99,8 %)	Eur-Isotop
4-(Chloromethyl)benzoylchlorid (≥ 98 %)	TCI Europe
Chlorwasserstoffsäure (36 wt% in H ₂ O)	Fluka
2-Cyano-2-propylbenzodithioat, CTA1 (> 97 %)	Aldrich
4-Cyano-4-(phenylcarbonothioylthio)pentansäure, CTA2 (> 97 %)	Aldrich
Dichlormethan (p.a., amylenstabilisiert)	Acros
Diethylether (p.a.)	Merck
4-(4-Dimethylaminophenylazo)aniline (97 %)	Aldrich
Dioxan (≥ 99 %)	Sigma-Aldrich
Disperse Orange 3 (90 %)	Aldrich
Di- <i>tert</i> -butyldicarbonat (99 %)	Aldrich
DMF (puriss., über Molsieb, H ₂ O $\leq 0,01$ %, $\geq 99,8$ %)	Sigma-Aldrich
DMF (biotech. Grade, $\geq 99,9$ %)	Sigma-Aldrich
DMSO (p.a.)	Fluka
DMSO-d ₆ ($\geq 99,8$ % D)	Eur-Isotop
Ethanol (p.a.)	Acros Organics
Ethanolamin (≥ 99 %)	Sigma-Aldrich
Fast Blue RR (97 %)	Aldrich
Fast Violet B (85 %)	Sigma-Aldrich
Fluorescein-5(6)-isothiocyanat (≥ 90 %)	Sigma
Glutarsäuremonomethylesterchlorid (≥ 98 %)	Fluka
Glycidylmethacrylat (97 %)	Aldrich

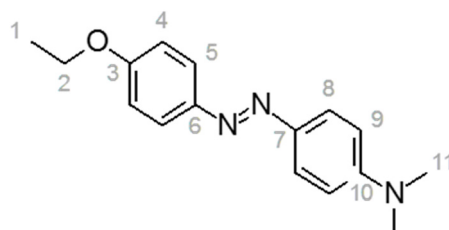
<i>n</i> -Hexan (p.a.)	Merck
Hydrochinon ($\geq 99,5$ %)	Sigma-Aldrich
4-Hydroxy-4'-dimethylaminoazobenzen (≥ 98.0 %)	TCI Europe
2-Isocyanatoethylmethacrylat (98 %)	Aldrich
Kaliumhydroxid (≥ 85 %)	Sigma-Aldrich
Kaliumiodid (99 %)	Sigma-Aldrich
Magnesiumsulfat (Trockenmittel, ≥ 98 %)	Sigma-Aldrich
Methacryloylchlorid (97 %)	Aldrich
Methacrylsäure ($\geq 99\%$)	Aldrich
Methanol (p.a.)	Merck
Methylethylketon (p.a.)	Merck
6-Nitroveratryloxycarbonylchlorid (Nvoc-Cl, 97%)	Aldrich
Natriumacetat ($\geq 99\%$)	Sigma-Aldrich
Natriumcarbonat ($\geq 99,5$ %)	Sigma-Aldrich
Natriumchlorid ($\geq 99,5\%$)	Sigma-Aldrich
Natriumhydroxid ($\geq 98\%$)	Sigma-Aldrich
Natriumnitrit (≥ 97 %)	Sigma-Aldrich
4-Nitroanilin (≥ 99 %)	Fluka
Phenol (~ 99 %)	Sigma-Aldrich
4-Phenylazophenol (98 %)	Sigma-Aldrich
Natriumsulfit (≥ 98 %)	Sigma-Aldrich
Trifluoressigsäure (99 %)	Sigma-Aldrich
3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat (≥ 98 %)	Sigma
Zitronensäure ($\geq 99,5$ %)	Sigma-Aldrich

5.4 SYNTHESSEN

5.4.1 Azobenzen-Derivate

5.4.1.1 Niedermolekulare Verbindungen

[4-(4-Ethoxyphenylazo)phenyl]dimethylamin (ABD1)



0,5 g 4-Hydroxy-4'-dimethylaminoazobenzen (2,1 mmol), 0,23 ml Bromethan (338 mg, 3 mmol), 0,7 g Cs_2CO_3 (2,1 mmol) und 0,1 g Kaliumiodid wurden in 15 ml trockenem DMF gelöst. Die Lösung wurde 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand wurde in THF gelöst und die unlöslichen Rückstände wurden abfiltriert. Die THF-Lösung wurde unter Rühren zu Wasser zugetropft, der gelb-rote Niederschlag wurde abfiltriert und bei 50 °C *in vacuo* getrocknet. Die Analysenergebnisse stimmen mit den in der Literatur beschriebenen Werten überein.^[221]

Ausbeute: 96 %

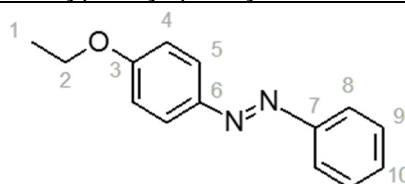
$^1\text{H-NMR}$ (500,13 MHz, CDCl_3 , ppm): 7,86 (d, 2H, 5), 7,84 (d, 2H, 8), 6,98 (d, 2H, 4), 6,78 (d, 2H, 9), 4,12 (q, 2H, 2), 3,08 (s, 6H, 11), 1,46 (t, 3H, 1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125,74 MHz, CDCl_3 , ppm): 160,29 (3), 152,00 (10), 147,32 (6), 143,81 (7), 124,52 (8), 123,83 (5), 114,63 (4), 111,72 (9), 63,73 (2), 40,38 (11), 14,80 (1).

DSC: $T_m = 122\text{ °C}$

TGA: 260 °C (-98,5 %)

(4-Ethoxyphenyl)phenyldiazen (ABD2)



(4-Ethoxyphenyl)phenyldiazen (**ABD2**) wurde analog zu (**ABD1**) synthetisiert. Die Analysenergebnisse stimmen mit den in der Literatur beschriebenen Werten überein.^[173, 221]

Ausbeute: 78 %

¹H-NMR (500,13 MHz, CDCl₃, ppm): 7,97 (d, 2H, 5), 7,94 (d, 2H, 8), 7,54 (t, 2H, 9), 7,47 (t, 1H, 10), 7,03 (d, 2H, 4), 4,12 (q, 2H, 2), 1,48 (t, 3H, 1).

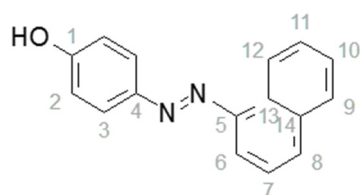
¹³C-NMR (125,74 MHz, CDCl₃, ppm): 161,47 (3), 152,78 (6), 146,88 (7), 130,24 (10), 128,96 (9), 124,72 (5), 122,51 (8), 114,64 (4), 63,74 (2), 14,69 (1).

DSC: T_m = 76 °C

TGA: 202 °C (-99,5 %)

(4-Ethoxyphenyl)-1-naphthalenyldiazen (**ABD3**)

Synthese von 4-(1-Naphthylazo)phenol:



Eine Lösung von 0,5 g 1-Aminonaphthalen (3,5 mmol) in 2,4 ml konzentrierter HCl und 5 ml entionisiertem Wasser wurde in einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. 241 mg Natriumnitrit (3,5 mmol) wurden in so wenig entionisiertem Wasser wie möglich gelöst und langsam zur Naphthalenlösung zugetropft. Die Temperatur sollte dabei unter 0 °C bleiben. Die resultierende braune Diazoniumsalzlösung wurde zu einer stark gerührten eisgekühlten Lösung von 494 mg Phenol (5,2 mmol) und 3,5 g Natriumcarbonat (33 mmol) in 10 ml Wasser zugetropft. Der pH-Wert wurde dabei kontrolliert und sollte basisch bleiben. Nach Zugabe von etwas Natriumchlorid zur Lösung wurde diese dreimal mit Et₂O extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das tiefrote Rohprodukt wurde mit Flashchromatographie (zunächst: CHCl₃ um erstes Nebenprodukt zu entfernen; dann: 1/1 v/v CHCl₃/Methanol um das Produkt zu erhalten). Das noch Phenol enthaltende Produkt wurde in Et₂O gelöst und zweimal mit neutralem entionisiertem Wasser extrahiert. Die organische Phase wurden

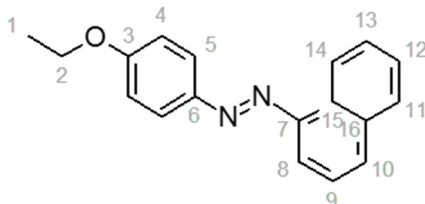
über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel danach am Rotationsverdampfer entfernt. Die Analysenergebnisse stimmen mit den in der Literatur beschriebenen Werten überein.^[222-223]

Ausbeute: 50 %

^1H -NMR (500,13 MHz, CDCl_3 , ppm): 8,90 (d, 1H, 12), 8,01 (d, 2H, 3), 7,96 (d, 1H, 8), 7,93 (d, 1H, 9), 7,78 (d, 1H, 6), 7,64 (t, 1H, 11), 7,58 (t, 1H, 10), 7,56 (t, 1H, 7), 6,98 (d, 2H, 2), 5,34 (OH).

^{13}C -NMR (125,74 MHz, CDCl_3 , ppm): 158,27 (1), 147,89 (4&5), 134,30 (14), 131,14 (13), 130,70 (8), 127,90 (9), 126,63 (11), 126,38 (10), 125,68 (7), 125,28 (3), 123,47 (12), 115,87 (2), 111,76 (6).

Veretherung von 4-(1-Naphthylazo)phenol mit Bromethan:



(4-Ethoxyphenyl)-1-naphthalenyldiazene (**ABD3**) wurde analog zu (**ABD1**) synthetisiert. Die Analysenergebnisse stimmen mit den in der Literatur beschriebenen Werten überein.^[222-223]

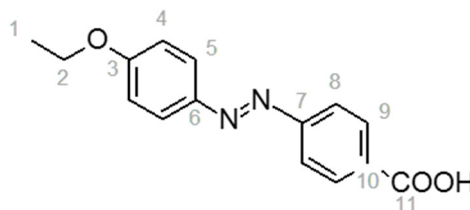
Ausbeute: 98 %

^1H -NMR (500,13 MHz, CDCl_3 , ppm): 8,96 (d, 1H, 14), 8,08 (d, 2H, 10), 7,97 (d, 1H, 11), 7,94 (d, 1H, 5), 7,82 (d, 1H, 8), 7,67 (t, 1H, 13), 7,59 (m, 2H, 9&12), 7,07 (d, 2H, 4), 4,15 (q, 2H, 2), 1,49 (t, 3H, 1).

^{13}C -NMR (125,74 MHz, CDCl_3 , ppm): 161,56 (3), 147,92 (6), 147,60 (7), 134,29 (16), 131,17 (15), 130,50 (10), 127,85 (11), 126,54 (13), 126,31 (12), 125,66 (9), 125,04 (5), 123,52 (14), 114,73 (4), 111,65 (8), 63,82 (2), 14,73 (1).

DSC: $T_m = 84\text{ }^\circ\text{C}$

TGA: $87\text{ }^\circ\text{C}$ (-1,5 %), $252\text{ }^\circ\text{C}$ (-96,5 %).

4-(4-Ethoxyphenylazo)benzoesäure (ABD4)^[224]

(4-Hydroxyphenylazo)benzoesäure wurde nach einer Literaturvorschrift synthetisiert.^[225] 0,5 g 4-(4-Hydroxyphenylazo)benzoesäure (2,1 mmol), 0,63 ml Bromethan (0,915 g, 8,4 mmol), 0,580 g Kaliumcarbonat (4,2 mmol) und ca. 0,1 g Kaliumiodid wurden 8 h in 15 ml DMSO bei 140 °C unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisierte ein Feststoff aus. Die Mischung wurde in 15 ml entionisiertes Wasser gegeben. Der orange-braune Niederschlag wurde abfiltriert und in einer Lösung von 0,220 g Kaliumhydroxid (3,9 mmol) in 13 ml Wasser und 30 ml Ethanol gelöst. Die Lösung wurde bei 78 °C über 12 h unter Rückfluss gekocht. Die rote Lösung wurde nach Abkühlen auf Raumtemperatur tropfenweise mit ca. 4,5 ml 1M HCl_{aq} versetzt, bis ein gelber Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und bei 45 °C *in vacuo* getrocknet. Um überschüssiges Bromethan zu entfernen wurde das Produkt zweimal aus THF/Methanol in Wasser gefällt. Die Analysenergebnisse stimmen mit den in der Literatur beschriebenen Werten überein.^[224]

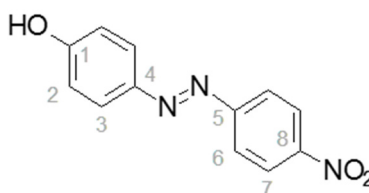
Ausbeute: 77 %

¹H-NMR (500,13 MHz, DMSO-d₆, ppm): 13,14 (br, 1H, COOH), 8,12 (d, 2H, 9), 7,92 (d, 2H, 5), 7,89 (d, 2H, 8), 7,12 (d, 2H, 4), 4,15 (q, 2H, 2), 1,37 (t, 3H, 1).

¹³C-NMR (125,74 MHz, DMSO-d₆, ppm): 166,69 (11), 161,86 (3), 154,44 (10), 146,08 (6), 132,11 (7), 130,51 (5), 124,95 (8), 122,15 (4), 115,06 (9), 63,71 (2), 14,46 (1).

(4-Ethoxyphenyl)-(4-nitrophenyl)diazon (ABD5)

Synthese von 4-(4-Nitrophenylazo)phenol:



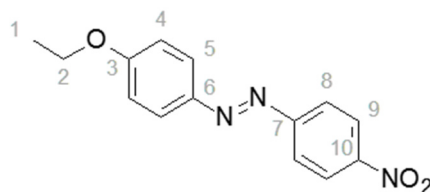
Zu einer eisgekühlten Lösung von 5 g 4-Nitroanilin (36,2 mmol) in 100 ml Methanol, 25 ml Wasser und 12,5 ml konzentrierter HCl wurde vorsichtig eine hochkonzentrierte wässrige Lösung von 2,5 g Natriumnitrit getropft. Die Temperatur sollte dabei unter 0 °C gehalten werden. Die Lösung wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und dann zu einer eisgekühlten Lösung von 3,4 g Phenol in 50 ml Aceton und 25 ml Wasser getropft. Nach der Reaktion wurde die Lösung mit einer 16 wt% wässrigen NaOH-Lösung auf pH = 8 eingestellt. Nach weiteren 2 h bei Raumtemperatur wurden 40 ml 10 wt% wässrige HCl zugegeben und der resultierende Niederschlag wurde abfiltriert und umkristallisiert aus einer Methanol/Ethanol-Mischung. Die Analysenergebnisse stimmen mit den in der Literatur beschriebenen Werten überein.^[226]

Ausbeute: 20 %

¹H-NMR (500,13 MHz, CDCl₃, ppm): 8,37 (d, 2H, 7), 7,99 (d, 2H, 3), 7,95 (d, 2H, 6), 6,99 (d, 2H, 2), 5,26 (OH).

¹³C-NMR (125,74 MHz, CDCl₃, ppm): 152,42 (1), 155,98 (5), 147,20 (8), 125,83 (3), 124,71 (7), 123,14 (6), 116,06 (2).

Veretherung von 4-(4-Nitrophenylazo)phenol mit Bromethan:



(4-Ethoxyphenyl)-(4-nitrophenyl)diazene (**ABD5**) wurde analog zu (**ABD1**) synthetisiert. Die Analysenergebnisse stimmen mit den in der Literatur beschriebenen Werten überein.^[226]

Ausbeute: 61 %

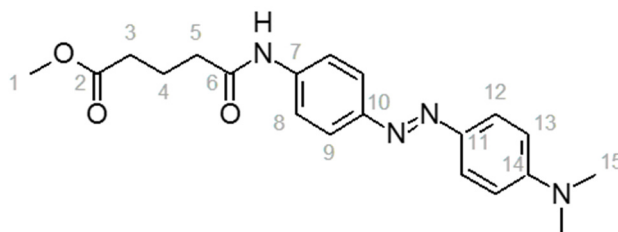
¹H-NMR (500,13 MHz, CDCl₃, ppm): 8,36 (d, 2H, 9), 7,97 (2d, 4H, 5&8), 7,03 (d, 2H, 4), 4,16 (q, 2H, 2), 1,48 (t, 3H, 1).

¹³C-NMR (125,74 MHz, CDCl₃, ppm): 162,74 (3), 156,08 (7), 148,23 (10), 146,83 (6), 125,61 (5), 124,67 (9), 123,06 (8), 114,91 (4), 64,01 (2), 14,69 (1).

DSC: T_m = 76 °C

TGA: 242 °C (-99,5 % => Siedepunkt)

Amidierung von 4-(4-Dimethylaminophenylazo)anilin zu **(ABD6)**



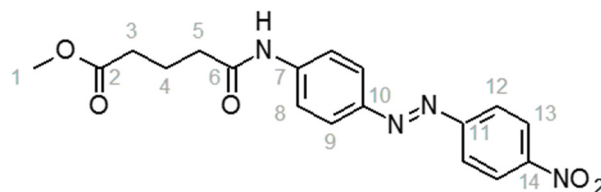
0,62 g 4-(4-Dimethylaminophenylazo)anilin (2,6 mmol), 0,39 ml Et₃N (0,287 g, 2,8 mmol) und ca. 100 mg DMAP wurden in 10 ml Aceton gelöst. 0,39 ml Glutarsäuremonomethylesterchlorid (0,467 g, 2,8 mmol) wurden zugetropft und die Lösung über Nacht unter Rückfluss gekocht. Die Mischung wurde dann auf Raumtemperatur abgekühlt, der Niederschlag abfiltriert und gründlich mit Aceton gewaschen bis er farblos war. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der entstehende Feststoff wurde zweimal aus Aceton umkristallisiert. Die Analysenergebnisse stimmen mit den in der Literatur beschriebenen Werten überein.^[227]

Ausbeute: 69 %

¹H-NMR (500,13 MHz, CDCl₃, ppm): 7,87 (d, 2H, 12), 7,85 (d, 2H, 9), 7,65 (d, 2H, 8), 7,46 (br, s, 1H, NH), 6,77 (d, 2H, 13), 3,72 (s, 3H, 1), 3,09 (s, 6H, 15), 2,48 (m, 4H, 3&5), 2,09 (quin., 2H, 4).

¹³C-NMR (125,74 MHz, CDCl₃, ppm): 173,72 (6); 170,79 (2); 152,21 (14); 143,63 (10); 139,55 (11); 124,69 (12); 122,93 (9); 119,77 (8); 111,53 (13); 51,55 (1); 45,82 (15); 40,25 (5); 33,05 (3); 20,72 (4).

Amidierung von 4-(4-Nitrophenylazo)anilin (Disperse Orange 3) zu **(ABD7)**



(ABD7) wurde analog zu **(ABD6)** synthetisiert. Die Analysenergebnisse stimmen mit den in der Literatur beschriebenen Werten überein.^[228]

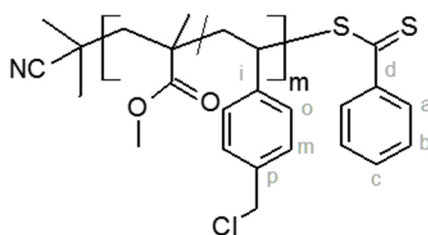
Ausbeute: 21 %

^1H -NMR (500,13 MHz, CDCl_3 , ppm): 8,38 (d, 2H, 13), 8,02 (d, 2H, 12), 7,99 (d, 2H, 9), 7,75 (d, 2H, 8), 7,66 (br, s, 1H, *NH*), 3,73 (s, 3H, 1), 2,51 (m, 4H, 3&5), 2,11 (quin, 2H, 4).

^{13}C -NMR (125,74 MHz, CDCl_3 , ppm): 173,65 (6); 171,53 (2); 155,94 (14); 148,28 (10); 142,98 (11); 124,57 (9); 124,46 (13); 123,10 (12); 119,71 (8); 51,46 (1); 36,22 (5); 33,09 (3); 20,62 (4).

5.4.1.2 Polymerisationen und polymeranaloge Reaktionen

RAFT-Copolymerisation von MMA mit CMS zu P(MMA-*co*-CMS)



In einem typischen Ansatz wurden 8 ml (7,52 g, 75,1 mmol) MMA, 0,6 ml (0,59 g, 3,9 mmol) CMS, 88,5 mg (0,4 mmol) CTA1 und 5,0 mg (0,03 mmol) AIBN in 17 ml Anisol in einem Schlenkgefäß mit Magnetrührer gelöst. Das Schlenkgefäß wurde mit einem Gummiseptum verschlossen und die Lösung wurde durch dreimaliges Einfrieren in flüssigem Stickstoff, Vakuum ziehen, Auffüllen mit N_2 und Auftauen („Freeze-Pump-Thaw-Cycle“) entgast. Die Polymerisation wurde unter Stickstoff durchgeführt und durch Eintauchen in ein auf 80 °C vorgeheiztes Ölbad gestartet. Nach 6 h wurde die Reaktion durch Einfrieren in flüssigem Stickstoff abgebrochen. Die Lösung wurde mit THF verdünnt und in *n*-Hexan gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und bei 45 °C *in vacuo* über Nacht getrocknet. Bei einem vorausgehenden Molverhältnis der Monomere von MMA/CMS 95/5, 90/10 und 75/25 ergaben sich in den Polymeren laut ^1H -NMR-Spektren Zusammensetzungen von jeweils 88/12, 80/20 und 69/31. Bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C und 19 h Reaktionszeit ergab sich aus einem anfänglichen Monomerverhältnis MMA/CMS=1/1 ein Polymer mit der Zusammensetzung 43/57.

Die Monomerumsätze, Molmassen und Dispersitäten der erhaltenen Copolymere sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

12 % CMS-Einheiten:

$^1\text{H-NMR}$ (500,13 MHz, CDCl_3 , ppm): 7,89 (a), 7,51 (c), 7,35 (b), 7,23 (m), 7,02 (o), 4,55 (CH_2Cl), 3,60 (OCH_3), 2,45 (OCH_3), 2,75-2,30 ($\text{CH}_{\text{Hauptkette}}$), 2,2-1,6 (CH_2 Hauptkette), 1,5-0,5 (c, CH_3 Hauptkette).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125,74 MHz, CDCl_3 , ppm): 225,1/224,8 (d), 179-175 (C=O), 147,3/145,7/ 143,6 (i), 144,5 (d), 137,5/137,1/135,3 (p), 132,3 (c), 130-127 (o, m), 126,4 (a), 125,1/124,8 (CN), 55-50 (CH_2 , Hauptkette), 51,6 (OCH_3), 46,3-45,6 (CH_2Cl), 45,5-44 (C_{quat} , Hauptkette), 41-35 ($\text{CH}_{\text{Hauptkette}}$), 30,5-30 (CH_3 , Endgruppe), 25,8-25,5 (S=C-S), 22-15 (CH_3 Hauptkette).

56% CMS-Einheiten:

$^1\text{H-NMR}$ (500,13 MHz, CDCl_3 , ppm): 7,87 (a), 7,49 (c), 7,4-7,0 (m), 7,0-6,3 (o, p), 4,50 (CH_2Cl), 3,7-2,0 (OCH_3), 2,5-1,1 (CH_2 , Hauptkette, CH , Hauptkette), 1,1-0,3 (CH_3 , Hauptkette).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125,74 MHz, CDCl_3 , ppm): 179-174 (C=O), 147-143 (i), 137,2&135,1 (p), 132,2 (c), 130-127&126,3 (o, m), 126,8 (a), 55-45 (CH_2 , Hauptkette), 51,4 & 50,9 & 50,3 (OCH_3), 46,1 (CH_2Cl), 46-42 (C_{quat}), 41-36 ($\text{CH}_{\text{Hauptkette}}$), 23-14 (CH_3 , Hauptkette).

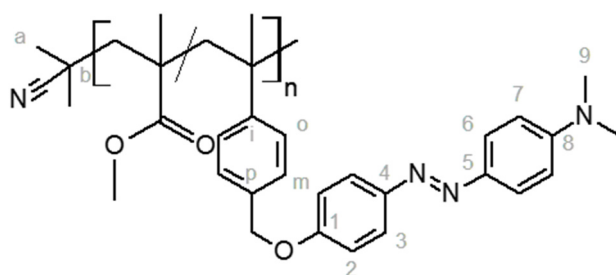
DSC: $T_g=108,5\text{ }^\circ\text{C}$ (11 % CMS), $T_g=102,9\text{ }^\circ\text{C}$ (20 % CMS), $T_g=90,4\text{ }^\circ\text{C}$ (57 % CMS), $T_g=87,5\text{ }^\circ\text{C}$ (69 % CMS).

Einführung der Azobenzeneinheiten in P(MMA-*co*-CMS) ((**ABP1**)-(**ABP3**) und (**ABP5**))

In einer typischen Reaktion wurden 0,7 g P(MMA_{0,80}-*co*-CMS_{0,20}) (1,3 mmol Cl) und 1,1 eq des korrespondierenden Azobenzenderivats in trockenem DMF gelöst und mit 0,534 g Cs_2CO_3 (1,6 mmol) versetzt. Die Lösung wurde unter Stickstoff bei 40 °C für 5 bis 10 Tage gerührt. Das Cs_2CO_3 wurde dann abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde in THF aufgenommen und in einer Methanol/Wasser-Mischung (v/v = 2/1) gefällt. Das resultierende Polymer wurde bei 45 °C *in vacuo* über Nacht getrocknet.

Die Molmassen und Dispersitäten der erhaltenen Copolymere sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

(ABP1) aus P(MMA_{0,80}-co-CMS_{0,20}):



Ausbeute: 91 %

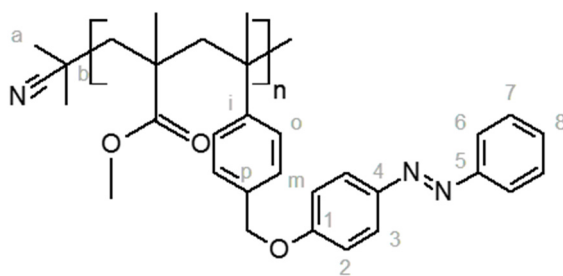
¹H-NMR (500,13 MHz, CDCl₃, ppm): 8,0-7,6 (3, 6), 7,5-6,8 (H_{arom}, Styrol, 2), 6,8-6,5 (7), 5,06 (CH₂O), 3,7-3,3 (OCH₃), 3,06 (9), 3,1-2,8 (OCH₃), 2,8-2,2 (CH_{Hauptkette}), 2,2-1,3 (CH₂Hauptkette), 1,3-0,5 (CH₃ Hauptkette).

¹³C-NMR (125,74 MHz, CDCl₃, ppm): 179-175 (C=O), 160,0 (1), 152,1 (8), 147,6 (4), 147,5-144,5 (i), 143,7 (5), 138-134 (p), 130-124 (o, m), 124,5 (6), 123,8 (3), 115,0 (2), 111,6 (7), 70,5-69,5 (CH₂O), 55-50 (CH₂ Hauptkette), 51,7 (OCH₃), 51,0 (OCH₃), 47-44 (C_{quat}, Hauptkette), 40,3 (9), 30,3 (b), 25,8 (a), 22-16 ((CH₃ Hauptkette).

DSC: T_g = 116 °C.

TGA: 202 °C (-3,8 %), 240 °C (-3,3 %), 318 °C (-29,4 %), 426 °C (-44,8 %).

(ABP2) aus P(MMA_{0,80}-co-CMS_{0,20}):



Ausbeute: 91 %

¹H-NMR (500,13 MHz, CDCl₃, ppm): 8,0-7,7 (3, 6), 7,49 (7), 7,43 (8), 7,02 (2) 7,4-6,7 (H_{arom}, Styrol), 5,08 (CH₂O), 3,8-3,3 (OCH₃), 3,1-2,8 (OCH₃), 2,8-2,2 (CH_{Hauptkette}), 2,2-1,3 (CH₂ Hauptkette), 1,3-0,5 (CH₃ Hauptkette).

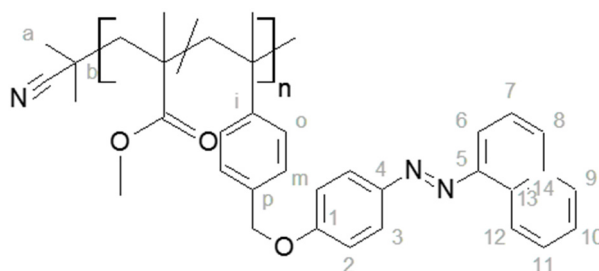
¹³C-NMR (125,74 MHz, CDCl₃, ppm): 179-175 (C=O), 161,2 (1), 152,7 (5), 147,6 (4), 147,5-144,5 (i), 137-134 (p), 130,3 (8), 129,0 (7), 130-125 (o, m), 124,7 (3), 122,5 (6), 115,1 (2),

70,5-69,5 (CH_2O), 55-50 (CH_2 Hauptkette), 51,7 (OCH_3), 50,9 (OCH_3), 47-44 (C_{quat} , Hauptkette), 30,3 (b), 25,8 (a), 22-16 (CH_3 Hauptkette).

DSC: $T_g = 105\text{ }^\circ\text{C}$.

TGA: $203\text{ }^\circ\text{C}$ (-3,6 %), $250\text{ }^\circ\text{C}$ (-4,2 %), $313\text{ \& } 333\text{ }^\circ\text{C}$ (-39,1 %), $420\text{ }^\circ\text{C}$ (-38,8 %).

(ABP3) aus $\text{P}(\text{MMA}_{0,80}\text{-co-CMS}_{0,20})$:



Ausbeute: 92 %

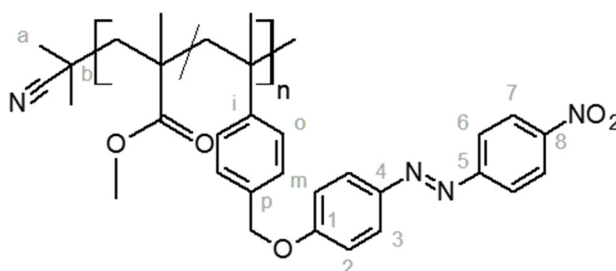
$^1\text{H-NMR}$ (500,13 MHz, CDCl_3 , ppm): 8,90 (12), 8,03 (3), 7,95 (8), 7,92 (9), 7,78 (6), 7,63 (11), 7,57 (7, 11), 7,10 (2), 7,5-6,8 (H_{arom} , Styrol), 5,11 (CH_2O), 3,8-3,4 (OCH_3), 3,1-2,8 (OCH_3), 2,8-2,3 ($\text{CH}_{\text{Hauptkette}}$), 2,2-1,3 (CH_2 Hauptkette), 1,3-0,5 (CH_3 Hauptkette).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125,74 MHz, CDCl_3 , ppm): 179-175 (C=O), 161,1 (1), 147,7 (4, 5), 147,5-144 (i), 137-133 (p), 134,17 (14), 131,05 (8), 130,5 (13), 127,8 (9), 129-124 (o, m), 126,5 (11), 126,2 (10), 125,5 (7), 124,9 (3), 123,4 (12), 115,1 (2), 111,6 (6), 70,5-69,5 (CH_2O), 55-50 (CH_2 Hauptkette), 51,6 (OCH_3), 50,9 (OCH_3), 46,5-44 (C_{quat} , Hauptkette), 37,5 ($\text{CH}_{\text{Hauptkette}}$), 30,3 (b), 25,8 (a), 22-16 (CH_3 Hauptkette).

DSC: $T_g = 106\text{ }^\circ\text{C}$.

TGA: $205\text{ }^\circ\text{C}$ (-4,5 %), $238\text{ }^\circ\text{C}$ (-4,4 %), $303\text{ }^\circ\text{C}$ (-16,2 %), $415\text{ }^\circ\text{C}$ (-53,9 %).

(ABP5) aus $\text{P}(\text{MMA}_{0,88}\text{-co-CMS}_{0,12})$:



Ausbeute: 90 %

$^1\text{H-NMR}$ (500,13 MHz, CDCl_3 , ppm): 8,36 (7), 7,98 (3, 6), 7,07 (2), 7,5-6,8 ($H_{\text{arom, Styrol}}$), 5,11 (CH_2O), 3,8-3,3 (OCH_3), 3,1-2,8 (OCH_3), 2,8-2,2 ($\text{CH}_{\text{Hauptkette}}$), 2,2-1,3 ($\text{CH}_{2\text{Hauptkette}}$), 1,3-0,5 ($\text{CH}_{3\text{Hauptkette}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125,74 MHz, CDCl_3 , ppm): 179-175 (C=O), 162,3 (1), 155,9 (5), 148,2 (8), 146,9 (4), 147,5-143 (i), 136-132 (p), 130-126 (o, m), 125,5 (3), 124,6 (7), 123,0 (6), 115,3 (2), 70,5-69,5 (CH_2O), 55-50 ($\text{CH}_{2\text{Hauptkette}}$), 51,6 (OCH_3), 50,9 (OCH_3), 46,5-44 ($\text{C}_{\text{quat, Hauptkette}}$), 37,5 ($\text{CH}_{\text{Hauptkette}}$), 30,3 (b), 25,8 (a), 22-16 ($\text{CH}_3\text{Hauptkette}$).

DSC: $T_g = 112\text{ }^\circ\text{C}$.

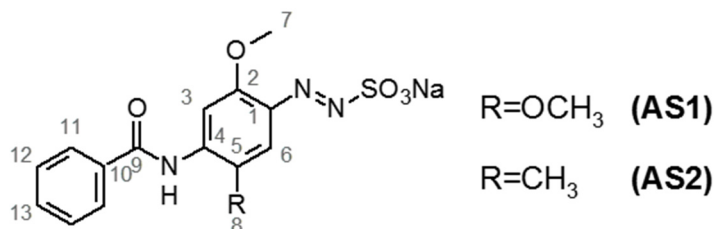
TGA: $103\text{ }^\circ\text{C}$ (-2,6 %), $238\text{ }^\circ\text{C}$ (-4,7 %), $339\text{ }^\circ\text{C}$ (-44,3 %), $400\text{ }^\circ\text{C}$ (-36,5 %).

5.4.2 Arylazosulfonate

5.4.2.1 Niedermolekulare Verbindungen

Natrium-(2,5-Dimethoxy-4-benzoyl)diazosulfonat (AS1)

Natrium-(2-Methoxy-5-methyl-4-benzoyl)diazosulfonat (AS2)



In einem typischen Ansatz wurden 5 g Fast Blue RR (18,4 mmol) in 8,3 ml konzentrierter Salzsäure und 65 ml Wasser dispergiert und im NaCl-Eisbad auf etwa $-5\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. 1,267 g Natriumnitrit (18,4 mmol) wurden in so wenig Wasser wie möglich gelöst und so langsam zur Aminlösung zugetropft, dass die Temperatur unter $0\text{ }^\circ\text{C}$ blieb. Der Feststoff ging dabei in Lösung. Nach vollständiger Zugabe des Natriumnitrits wurde noch eine halbe Stunde im Eisbad gerührt, falls notwendig Feststoffe abgefiltert. Die Lösung wurde dann langsam zu einer eisgekühlten Lösung von 4,5 g Natriumsulfit (36 mmol) und 7,8 g Natriumcarbonat (7,3 mmol) zugetropft. Dabei fiel ein gelber Feststoff aus. Der pH-Wert der Lösung wurde während der Reaktion kontrolliert und wenn nötig durch Zugabe von Natriumcarbonat auf $\text{pH}>8$ eingestellt. Nach Ende der Zugabe wurde das Eisbad entfernt und noch 1-2 h gerührt. Der Feststoff wurde

abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Die NMR-Daten stimmen mit den in der Literatur beschriebenen Werten überein.^[229]

Ausbeute: Wegen Verunreinigung mit anorganischen Salzen nicht bestimmt.

¹H-NMR (500,13 MHz, DMSO-d₆, ppm):

(AS1): 9,48 (NH), 8,10 (6), 7,99 (11), 7,63 (13), 7,55 (12), 7,12 (3), 3,91 (7), 3,87 (8).

(AS2): 9,91 (NH), 8,01 (11), 7,61 (13), 7,55 (12), 7,45 (6), 7,27 (3), 3,90 (7_{CH3}), 2,23 (8).

¹³C-NMR (125,74 MHz, DMSO-d₆, ppm):

(AS1): 165,17 (C=O), 152,15 (C_{ar}), 144,26 (C_{ar}), 134,32 (C_{ar}), 134,07 (C_{ar}), 132,48 (C_{ar}), 132,03 (C_{ar}), 128,63 (C_{ar}), 127,48 (C_{ar}), 107,28 (C_{ar}), 98,05 (C_{ar}), 56,50 (7), 56,19 (8).

(AS2): 165,43 (C=O), 155,22 (C_{ar}), 141,52 (C_{ar}), 136,14 (C_{ar}), 134,33 (C_{ar}), 131,77 (C_{ar}), 128,44 (C_{ar}), 127,79 (C_{ar}), 124,88 (C_{ar}), 117,74 (C_{ar}), 110,34 (C_{ar}), 56,05 (7), 17,11 (8).

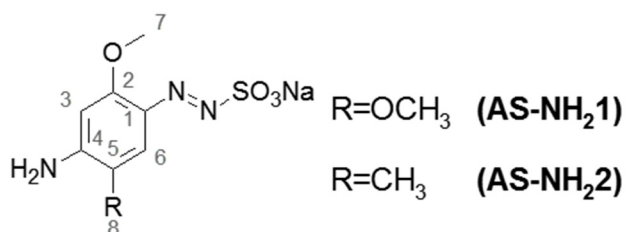
TGA:

(AS1): 178 °C (-6,0 %), 206 °C (-38,0 %), 235 °C (-1,5 %), 351 °C (-15,2 %), 595 °C (-5,5 %), 680 °C (-2,4 %).

(AS2): 107 °C (-5,7 %), 243 °C (-34,2 %), 370 °C (-10,7 %), 420 °C (-9,1 %), 655 °C (-7,2 %).

Natrium-(2,5-Dimethoxy-4-aminophenyl)diazosulfonat (**AS-NH₂1**)

Natrium-(2-Methoxy-5-methyl-4-aminophenyl)diazosulfonat (**AS-NH₂2**)



In einem typischen Ansatz wurden 7,13 g **(AS1)** (18,4 mmol) mit 2,08 g (52 mmol) Natriumhydroxid in 350 ml Wasser gelöst und 4 Stunden lang bei 60 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der ausfallende grüngelbliche Feststoff (**AS2**: orangerot) wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde auf 5 ml eingeeengt und der erneut ausfallende Niederschlag abfiltriert und mit dem vorherigen Feststoff vereint im Vakuum getrocknet. Die Analysenergebnisse stimmen mit den in der Literatur beschriebenen Werten überein.^[229]

In einem typischen Ansatz wurden 2 g (**AS-NH₂1**) (7,1 mmol) in 30 ml trockenem DMF gelöst, mit 8,8 ml Et₃N (6,47 g, 63,9 mmol) und einer Spatelspitze Hydrochinon versetzt, unter Stickstoff gesetzt und auf 0 °C gekühlt. 6,7 g 4-(Chloromethyl)benzoylchlorid (35,5 mmol) wurden in 6 ml trockenem DMF gelöst und langsam zugetropft (T < 0 °C). Der entstehende tieforangene Niederschlag wurde abfiltriert und mit 3,7 g Na₂CO₃ (35 mmol) in 100 ml Wasser und 50 ml Methanol dispergiert und über Nacht gerührt. Das Methanol wurde am Rotationsverdampfer entfernt, der gelbe Niederschlag abfiltriert und im Vakuum sorgfältig getrocknet. Das Pulver wurde so lange mit Methanol gewaschen, bis das Filtrat farblos war. Das Rohprodukt im Filtrat wurde auf Kieselgel adsorbiert und per Flash-Chromatographie gereinigt (CHCl₃/Methanol = 4/1 => bis farbloses und hellorangene Nebenprodukte von der Säule sind. Dann umstellen auf 1/1 bzw. 1/2).

Ausbeute: (**AS-BzCl1**) - 28 %; (**AS-BzCl2**) - 48 %

¹H-NMR (500,13 MHz, DMSO-d₆, ppm):

(**AS-BzCl1**): 9,54 (NH), 8,08 (6), 7,99 (11), 7,60 (12), 7,12 (3), 4,85 (14), 3,91 (7), 3,86 (8).

(**AS-BzCl2**): 9,96 (NH), 8,02 (11), 7,63 (12), 7,45 (6), 7,29 (3), 4,87 (14), 3,91 (7), 2,24 (8).

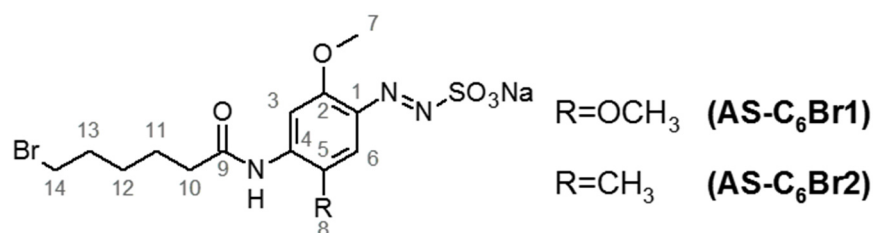
¹³C-NMR (125,74 MHz, DMSO-d₆, ppm):

(**AS-BzCl1**): 164,79 (C=O), 152,11 (C_{ar}), 144,30 (C_{ar}), 141,50 (C_{ar}), 134,46 (C_{ar}), 133,93 (C_{ar}), 133,10 (C_{ar}), 132,33 (C_{ar}), 129,68 (C_{ar}), 128,94 (C_{ar}), 127,92 (C_{ar}), 107,42 (C_{ar}), 98,08 (C_{ar}), 56,50 (7), 56,19 (8).

Natrium-(2,5-Dimethoxy-4-(6-bromohexanoyl)aminophenyl)diazosulfonat (**AS-C₆Br 1**)

Natrium-(2-Methoxy-5-methyl-4-(6-bromohexanoyl)aminophenyl)diazosulfonat

(**AS-C₆Br2**)



In einer typischen Reaktion wurden 2 g (**AS-NH₂1**) (7,1 mmol) mit 8,9 ml Et₃N (6,47 g, 63,5 mmol) und einer Spatelspitze Hydrochinon in 35 ml DMF gelöst und auf 0 °C

gekühlt. 5,4 ml 6-Bromhexanoylchlorid (7,54 g, 35,9 mmol) wurden langsam zugetropft ($T > 0\text{ }^{\circ}\text{C}$). Die Lösung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und mit wenig DMF gewaschen, bis er weiß war. Das Filtrat wurde eingeeengt etwas THF/DMF aufgenommen, in Diethylether gefällt, abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: **(AS-C₆Br1)** - 20 %; **(AS-C₆Br2)** - 21 %

¹H-NMR (500,13 MHz, DMSO-d₆, ppm):

(AS-C₆Br1): 9,29 (NH), 8,21 (6), 7,06 (3), 3,85 (7), 3,83 (8), 3,55 (14), 2,50 (10), 1,84 (13), 1,62 (11), 1,44 (12).

(AS-C₆Br2): 9,27 (NH), 7,61 (6), 7,23 (3), 3,85 (7), 3,56 (14), 2,43 (10), 2,18 (8), 1,85 (13), 1,65 (11), 1,46 (12).

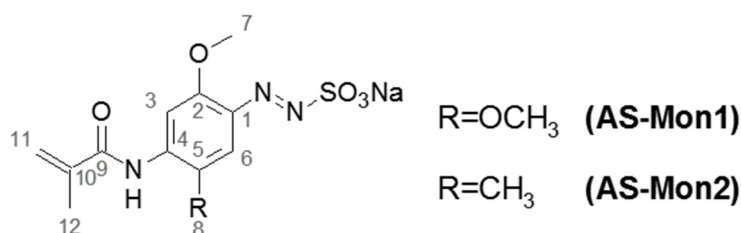
¹³C-NMR (125,74 MHz, DMSO-d₆, ppm):

(AS-C₆Br1): 172,13 (C=O), 152,39 (C_{ar}), 142,95 (C_{ar}), 133,37 (C_{ar}), 133,06 (C_{ar}), 105,67 (C_{ar}), 97,76 (C_{ar}), 56,4 (7), 56,00 (8), 36,06 (C_{aliph.}), 35,01 (C_{aliph.}), 32,03 (C_{aliph.}), 27,18 (C_{aliph.}), 25,92 (C_{aliph.}), 24,12 (C_{aliph.}).

(AS-C₆Br2): 171,5 (C=O), 155,36 (C_{ar}), 141,34 (C_{ar}), 135,28 (C_{ar}), 117,73 (C_{ar}), 108,00 (C_{ar}), 55,90 (7), 45,81 (C_{aliph.}), 35,04 (C_{aliph.}), 32,02 (C_{aliph.}), 27,19 (C_{aliph.}), 24,25 (C_{aliph.}), 17,02 (8).

Natrium-(2,5-Dimethoxy-4-methacryloylaminophenyl)diazosulfonat **(AS-Mon1)**

Natrium-(2-Methoxy-5-methyl-4-methacryloylaminophenyl)diazosulfonat **(AS-Mon2)**



In einer typischen Reaktion wurden 4,46 g **(AS-NH₂1)** (16,7 mmol) in 75 ml trockenem DMF gelöst und mit einer Spatelspitze Hydrochinon und 16,2 ml Et₃N (11,82 g, 117 mmol) versetzt. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und langsam ($T > 5\text{ }^{\circ}\text{C}$) mit 8,4 ml Methacryloylchlorid (8,72 g, 117 mmol) versetzt. Das gesamte Reaktionsgemisch wurde nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur in 850 ml Diethylether gefällt, der Niederschlag abfiltriert, in 400 ml Wasser und 4,25 g Na₂CO₃ dispergiert und über

Nacht im Dunkeln gerührt. Das Wasser wurde dann im Vakuum entfernt, der Feststoff gefriergetrocknet, gemörst und sorgfältig mit DMF extrahiert. Das DMF wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt in wenig Wasser umkristallisiert. Das Produkt wurde nach Trocknen im Vakuum als orangenes Pulver erhalten. Die Analysenergebnisse stimmen mit den in der Literatur beschriebenen Werten überein.^[85, 229]

Ausbeute: **(AS-Mon1)** 30 %; **(AS-Mon2)** - 33 %

¹H-NMR (500,13 MHz, DMSO-d₆, ppm):

(AS-Mon1): 9,32 (NH), 7,39 (6), 7,25 (3), 5,90 (11), 5,55 (11), 3,87 (7), 3,85 (8), 1,99 (12).

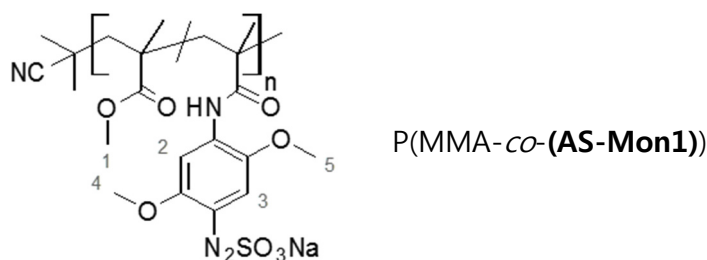
(AS-Mon2): 8,89 (NH), 8,11 (6), 7,11 (3), 5,90 (11), 5,58 (11), 3,89 (7), 2,17 (8), 2,00 (12).

¹³C-NMR (125,74 MHz, DMSO-d₆, ppm):

(AS-Mon1): 166,12 (9), 152,24 (2), 143,46 (1), 139,71 (10), 133,97 (2), 132,32 (4), 121,24 (11), 106,12 (6), 97,86 (3), 56,42&56,19 (7, 8), 18,25 (12).

(AS-Mon2): 166,54 (9), 155,23 (C_{ar}), 141,28 (C_{ar}), 139,81 (10), 135,88 (C_{ar}), 124,32 (C_{ar}), 120,72 (11), 117,67 (C_{ar}), 109,75 (C_{ar}), 56,01 (8), 18,59 (12), 16,9 (8).

5.4.2.2 Freie radikalische Polymerisation



Für die freie radikalische Copolymerisation von 0,8 g **(AS-Mon1)** (2,3 mmol) mit 0,36 ml MMA (0,342 g, 3,4 mmol) wurden die Monomere mit 20,7 mg AIBN (0,13 mmol) in 8,5 ml destilliertem Wasser und 11 ml Dioxan gelöst, durch Freeze-Pump-Thaw-Zyklen entgast, unter Stickstoff gesetzt und 17 h bei 70 °C gerührt. Bei Raumtemperatur war die Lösung trübe, wurde aber beim Aufheizen klar. Die Polymerisation wurde abgebrochen durch Zugabe einer Spatelspitze Hydrochinon und Einfrieren in flüssigem Stickstoff. Das Lösungsmittel wurde so weit wie möglich am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt gefriergetrocknet. Der Feststoff wurde dann in etwa 15 ml

Methanol und 5 ml DMF aufgenommen und in 200 ml Et₂O gefällt. Das Produkt wird bei 40 °C im Vakuum getrocknet.

Umsatz: ~99 %

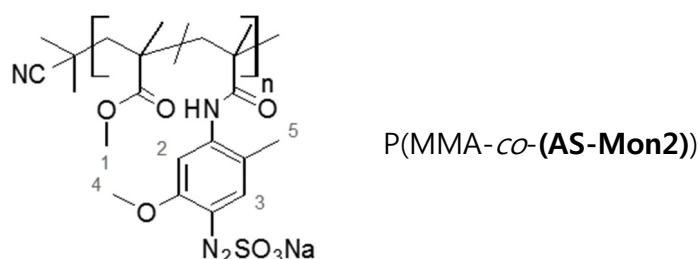
¹H-NMR (500,13 MHz, DMSO-d₆, ppm): 8,8-6,5 (NH, 2, 3), 3,95-3,65 (4, 5), 3,65-3,35 (1), 2,2-1,6 (CH₂, Hauptkette), 1,3-1,6 (CH₃, Hauptkette).

M_n = 28.800 g/mol, Đ = 6,33.

DSC: kein T_g detektierbar

TGA: 103 °C (- 7,0 %), 210 °C (- 14,4 %), 365 °C (- 52,1 %), 665 °C (- 8,1 %).

5.4.2.3 RAFT-Polymerisationen

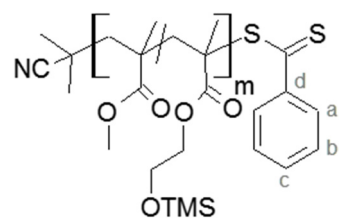


Für die RAFT-Polymerisation von **(AS-Mon2)** wurde das Monomer mit MMA, AIBN und CTA2 in DMF bzw. Dioxan/H₂O=4/1 (1,75 ml/mmol) gelöst. Die orangefarbene DMF-Lösung war klar, wurde aber zum Ende der Reaktion hin leicht trübe. In Dioxan/Wasser war das Monomer erst bei Reaktionstemperatur vollständig gelöst, die Lösung blieb bis zum Ende der Polymerisation klar. Die Reaktion wurde im vorgeheizten Ölbad gestartet und abgebrochen durch Einfrieren in flüssigem Stickstoff. Das Polymer wurde in Et₂O gefällt und im Vakuum getrocknet. Auf eine gravimetrische Bestimmung des Umsatzes wurde aus den in Kapitel 3.2.1.2 diskutierten Gründen (Reste des Azosulfonatmonomers in Feststoff, etc.) verzichtet.

¹H-NMR (500,13 MHz, DMSO-d₆, ppm): 9,0-8,4 (NH, CH_{ar}), 8,17 (CH_{ar}), 7,6-6,4 (CH_{ar}), 3,69 (4), 3,55&3,53 (1), 2,3-1,6 (CH₂, Hauptkette & 5), 1,4-0,6 (CH₃, Hauptkette).

¹³C-NMR (125,74 MHz, DMSO-d₆, ppm): 17-173 (OC=O), 166,6 (NHC=O), 157,2 (C_{ar}), 140,1 (C_{ar}), 130,6 (C_{ar}), 125,8 (C_{ar}), 120-118 (C_{ar}), 112-110 (C_{ar}), 55,7 (4), 57-50 (CH₂, Hauptkette), 51,7 (1), 46-43 (C_{quat}), 17,0 (5), 20-14 (CH₃, Hauptkette).

Die erhaltenen Molmassen und Dispersitäten sind in Tabelle 10 zusammengefasst.



P(MMA-*co*-TMS-HEMA)

Lösungsmittel: Anisol (0,25 ml/mmol)

Reaktionstemperatur: 70 °C

Reaktionszeit: 12 h

Fällungsmittel: Hexan

MMA/TMS-HEMA=3/1 (NMR: 79/21)

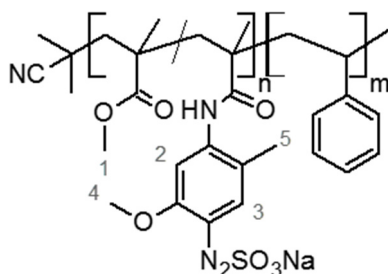
[Mon]/[CTA]/[AIBN] = 141/1/0,07

$^1\text{H-NMR}$ (500,13 MHz, CDCl_3 , ppm): 7,90 (a), 7,53 (c), 7,37 (b), 4,02 (COOCH_2), 3,77 (CH_2OSi), 3,60 (OCH_3), 2,2-1,7 & 1,42 (CH_2), 1,22 & 1,02 & 0,86 (CH_3), 0,15 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125,74 MHz, CDCl_3 , ppm): 179-176 (C=O), 144,8 (d), 132,5 (c), 128,3 (b), 126,5 (a), 124,6 (CN), 66 (COOCH_2), 60,0 & 59,8 (CH_2OSi), 55-50 (CH_2), 51,6 (OCH_3), 45-44 ($\text{C}_{\text{quat.}}$), 31-25 ($(\text{CH}_3)_2\text{C-CN}$), 18,6 & 16,4 (CH_3), -0,6 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt partielle Hydrolyse! (5-10 %)

Die erhaltenen Monomerumsätze, Molmassen und Dispersitäten sind in Tabelle 11 zusammengefasst.



P(MMA-*co*-(AS-Mon2))-*b*-PS

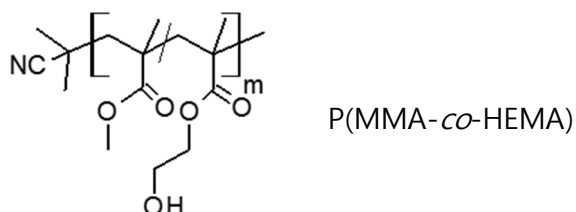
50,3 mg P(MMA-*co*-(AS-Mon2)) ($M_n=9.400$ g/mol, $5,3 \cdot 10^{-6}$ mol) werden mit 0,1 ml Styrol (91 mg, $8,7 \cdot 10^{-4}$ mol) und 0,6 mg AIBN ($3,6 \cdot 10^{-6}$ mol) in 2 ml DMF (Sigma-Aldrich, biotech grade) gelöst, durch drei Freeze-Pump-Thaw-Zyklen entgast und 9 h bei 70 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch Einfrieren in flüssigem Stickstoff abgebrochen, das DMF am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in einer Mischung aus 1,5 ml Methanol, 0,4 ml DMF und 0,2 ml Toluol aufgenommen. Die Lösung wurde in einer Mischung aus Methanol und Wasser (30 ml/10 ml) gefällt, der auf der Lösung schwimmende Niederschlag wurde von der milchigen Lösung abfiltriert und der Feststoff im Vakuum getrocknet. Die Reaktion verlief nicht erfolgreich. Die Ergebnisse der GPC sind in 3.2.1.2 diskutiert.

$^1\text{H-NMR}$ (500,13 MHz, DMSO-d_6 , ppm): 9,0-8,4 (NH , CH_{ar}), 7,6-6,4 (CH_{ar}), 3,69 (4), 3,6-3,4 (1), 2,6-1,6 ($\text{CH}\&\text{CH}_2$, Hauptkette & 5), 1,4-0,6 (CH_3 , Hauptkette).

5.4.2.4 Polymeranaloge Reaktion

TMS-Entschützung von P(MMA-co-TMS-HEMA) mit HCl:

Exemplarisch ist die Reaktion mit P(MMA-co-TMS-HEMA) beschrieben: Es wurden 4,9 g eines Copolymers mit 5 % TMS-HEMA-Anteil in 60 ml THF gelöst und mit 10 ml 6 % Salzsäure versetzt. Die Lösung wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in Hexan gefällt. Das Polymer wurde abfiltriert und im Vakuum bei 50 °C getrocknet.



Ausbeuten: 90-95 %

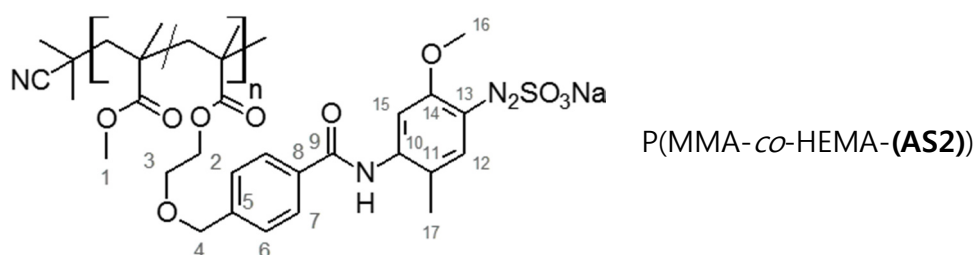
$^1\text{H-NMR}$ (500,13 MHz, CDCl_3 , ppm): 4,12 (COOCH_2), 3,84 (CH_2OH), 3,60 (OCH_3), 2,2-1,7 & 1,44 (CH_2), 1,22 & 1,03 & 0,85 (CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125,74 MHz, CDCl_3 , ppm): 179-176 (C=O), 66,7 (COOCH_2), 60,4 (CH_2OH), 55-50 (CH_2), 51,7 (OCH_3), 45-44 ($\text{C}_{\text{quat.}}$), 18,6 & 16,4 (CH_3), -0,6 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). Es fand eine partielle Hydrolyse statt.

Die erhaltenen Molmassen M_n und Dispersitäten \bar{D} sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

DSC: $T_g = 114\text{ }^\circ\text{C}$.

TGA: 123 °C (- 1 %), 177 (- 4,9 %), 315 (- 58 %), 362 (- 35,7 %).



0,3 g P(MMA-co-HEMA) ($M_n=8.100\text{ g/mol}$, $\bar{D}=1,12$, 25 % HEMA, 0,7 mmol OH) wurden mit 336 mg (**AS-BzCl2**) (0,8 mmol) und 261 mg Cs_2CO_3 (0,8 mmol) in 10 ml trockenem DMF gelöst bzw. dispergiert. Die Lösung wurde unter Stickstoff gesetzt und im Dunkeln 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das DMF wurde dann teilweise am Rotationsverdampfer entfernt und das Polymer in $\text{Et}_2\text{O}/\text{Methanol}/\text{H}_2\text{O} = 10/2/1$ gefällt. Der Feststoff

wurde im Vakuum über Nacht getrocknet. Die Ausbeute wurde aufgrund der Abweichungen in der Struktur nicht berechnet (siehe Kapitel 3.2.2).

Ausbeute: 39 %

^1H -NMR (500,13 MHz, DMSO- d_6 , ppm): 9,93 (NH), 8,05 (7), 7,64 (?), 7,55 (6), 7,44 (15), 7,28 (12), 5,10 (4), 3,90 (16), 3,54 (1), 2,23 (17), 2,1-1,3 ($\text{CH}_{2,\text{Hauptkette}}$), 1,3-0,4 ($\text{CH}_{3,\text{Hauptkette}}$).

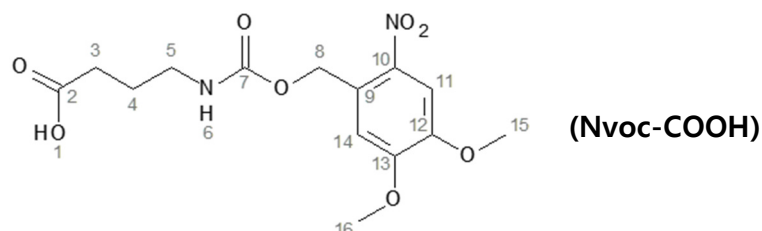
^{13}C -NMR (125,74 MHz, DMSO- d_6 , ppm): 178-175 (C=O), 165,0 (9), 155,2 (14), 141,2 (10), 138,8 (5), 136,6 (13), 134,2 (8), 128,4 (6), 128,0 (7), 127,7 (?), 124,8 (11), 117,8 (12), 110,4 (15), 65,8 (4), 56,0 (16), 55-50 ($\text{CH}_{2,\text{Hauptkette}}$), 51,8 (1), 45-43 (C_{quat}), 20,8 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}_{\text{Endgruppe}}$), 18,5&16,4 ($\text{CH}_{3,\text{Hauptkette}}$), 17,1 (17).

$M_n = 15.100 \text{ g/mol}$, $\bar{D} = 2,17$.

5.4.3 Nvoc-geschützte (Block-)Copolymere

5.4.3.1 Niedermolekulare Verbindungen

Nvoc-Aminobutansäure^[230-231]



1 g 3-Aminopropansäure (9,7 mmol) wurden in 10 ml 2 N Natronlauge gelöst und im Eisbad auf 0 °C gekühlt.^[231] 3,2 g Nvoc-Cl (11,6 mmol) wurden in 80 ml Dioxan gelöst und im Wechsel mit 10 ml 2 N Natronlauge langsam zur Aminlösung zugetropft ($T < 0 \text{ °C}$). Nach vollständiger Zugabe wurde das Eisbad entfernt und noch 20 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Daraufhin wurde das Dioxan am Rotationsverdampfer entfernt, die wässrige Phase mit 2 N Salzsäure auf pH 3 bis 4 eingestellt und dreimal mit 100 ml EtOAc extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Flash-Chromatographie ($\text{CHCl}_3/\text{Methanol}=4/1$) aufgereinigt. Die Analysenergebnisse stimmen mit den in der Literatur beschriebenen Werten überein.^[231]

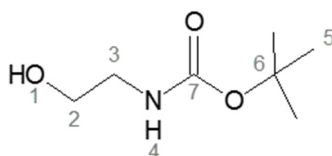
Ausbeute: 1,8 g (54 %)

^1H -NMR (500,13 MHz, DMSO- d_6 , ppm): 12,0 (1), 7,69 (11), 7,45 (6), 7,17 (14), 5,32 (8), 3,90 (16), 3,87(15), 3,03 (3), 2,23 (5), 1,65 (4).

^{13}C -NMR (125,74 MHz, DMSO- d_6 , ppm): 174,1 (2), 155,7 (7), 153,3 (13), 147,7 (12), 139,3 (10), 127,9 (9), 110,6 (11), 108,1 (14), 62,2 (8), 56,1 (15&16), 39,8 (5), 30,8 (3), 24,8 (4).

TGA: 262 °C (-83,4 %), 390 °C (-6,3 %).

$^t\text{Boc-Aminoethanol}$ ^[232]



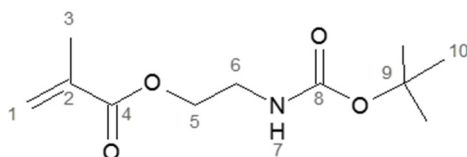
5 ml Ethanolamin (5,05 g, 82,7 mmol) und 23 ml Et_3N (16,7 g, 165 mmol) wurden in 100 ml CH_2Cl_2 gelöst und im Eisbad auf 0 °C gekühlt. 27,1 g Di-*tert*-butyldicarbonat (124 mmol) wurden in 70 ml CH_2Cl_2 gelöst und so langsam zur Aminlösung getropft, dass die Temperatur bei etwa 0 °C bleibt. Nach Ende der Zugabe wurde das Eisbad entfernt und die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt, wobei starke Gasentwicklung auftrat. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur weiter gerührt und dann dreimal mit 100 ml gesättigter NaHCO_3 -Lösung extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Flash-Chromatographie (CH_2Cl_2 /Methanol=98/2) aufgereinigt, wodurch ein farbloses Öl erhalten wurde. Die Analysenergebnisse stimmen mit den in der Literatur beschriebenen Werten überein.^[232-234]

Ausbeute: 6,55 g (49 %)

^1H -NMR (500,13 MHz, CDCl_3 , ppm): 4,94 (1), 3,71 (2), 3,29 (3), 2,45 (4), 1,46 (5).

^{13}C -NMR (125,74 MHz, CDCl_3 , ppm): 156,8 (7), 79,6 (6), 61,9 (2), 43,3 (3), 28,4 (5).

$^t\text{Boc-Aminoethylmethacrylat}$ ^[232-234]



$^t\text{BocAEMA}$

4 g des ^tBoc-geschützten Ethanolamins (24,8 mmol) wurden mit 6,9 ml Et₃N (5,06 g, 50 mmol) in 40 ml trockenem CH₂Cl₂ in einem Dreihalskolben mit Magnetrührer, Thermometer und Tropftrichter gelöst, unter Stickstoff gesetzt und im Eisbad auf 0 °C gekühlt. 3,1 ml Methacryloylchlorid (3,32 g, 31,8 mmol) wurden in 7 ml trockenem CH₂Cl₂ gelöst und langsam zugetropft (T < 0 °C). Dabei entstand ein weißer Niederschlag. Nach Ende der Zugabe wurde das Eisbad entfernt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene weiße Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat je einmal mit destilliertem Wasser, 10 % Zitronensäure-, 10 % K₂CO₃-, gesättigter NaHCO₃-Lösung, gesättigter Kochsalzlösung und wieder destilliertem Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Flash-Chromatographie (Hexan/Et₂O=7/1, Detektion bei 230 nm) aufgereinigt und ^tBocAEMA wurde als weiße Kristalle erhalten. Die Analysenergebnisse stimmen mit den in der Literatur beschriebenen Werten überein.^[232-234]

Ausbeute: 3,5 g (65 %)

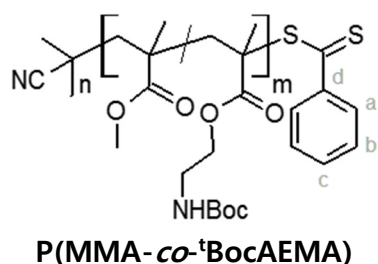
¹H-NMR (500,13 MHz, CDCl₃, ppm): 6,11 (1'), 5,57 (1''), 4,81 (7), 4,20 (5), 3,43 (6), 1,94 (3), 1,43 (10).

¹³C-NMR (125,74 MHz, CDCl₃, ppm): 167,23 (4), 155,72 (8), 136,02 (2), 125,80 (1), 79,50 (9), 63,88 (5), 39,69 (6), 28,31 (10), 18,21 (3).

5.4.3.2 Polymerisationen

Bei einer typischen RAFT-Polymerisation wurden die Monomere, der CTA und das AIBN in einem Schlenkgefäß im betreffenden Lösungsmittel gelöst und das Gefäß durch ein Gummiseptum verschlossen. Die Lösung wurde durch dreimaliges Durchführen des sogenannten Freeze-Pump-Thaw-Zyklus entgast. Die Reaktion wurde dann durch Eintauchen in ein auf die Reaktionstemperatur vorgeheiztes Ölbad gestartet. Nach Ende der Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Einfrieren der Lösung in flüssigem Stickstoff abgebrochen. Die Polymerlösung wurde gegebenenfalls leicht verdünnt und in einem zehnfachen Überschuss des betreffenden Fällungsmittels gefällt. Das ausgefallene Polymer wurde abfiltriert und über Nacht im Vakuum bei 40-50 °C getrocknet. Die jeweiligen Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen sind im Folgenden zusammen mit den Analyseergebnissen aufgelistet. Weiterhin sind zu jedem Polymer die zur Polymerisation eingesetzten Monomerverhältnisse angegeben, sowie in Klammern

dahinter die Verhältnisse, in denen die Monomere im Polymer eingebaut sind, falls die Bestimmung über die ^1H -NMR-Spektren möglich war.



Lösungsmittel: Dioxan (0,2 ml/mmol Monomer)

Reaktionstemperatur: 70 °C

Reaktionszeit: 24 h

Fällungsmittel: Hexan

MMA/^tBocAEMA=67/33 (NMR: 72/28)

[Mon]/[CTA]/[AIBN] = 148/1/0,13

Umsatz: 96 %

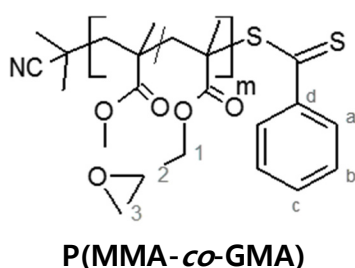
^1H -NMR (500,13 MHz, DMSO- d_6 , ppm): 7,85 (a), 7,64 (c), 7,48 (b), 6,84 (NH), 3,87 (OCH_2), 3,55 (OCH_3), 3,17 (NCH_2), 2,1-1,6 ($\text{CH}_{2,\text{Hauptkette}}$), 1,41 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,2-0,5 ($\text{CH}_{3,\text{Hauptkette}}$).

^{13}C -NMR (125,74 MHz, DMSO- d_6 , ppm): 178-175 ($\text{C}=\text{O}$), 155,6 & 154,8 ($\text{NH}-\text{COO}^t\text{Bu}$), 144,3 (d), 133,1 (c), 128,8 (b), 126,3 (a), 125,0 (CN), 78,2-77,5 (OC^tBu), 63,4 (OCH_2), 54,5-52 ($\text{CH}_{2,\text{Hauptkette}}$), 45,5-43,5 ($\text{C}_{\text{quat},\text{Hauptkette}}$), 39,6 & 38,5 (NCH_2), 28,2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 21,5-16 ($\text{CH}_{3,\text{Hauptkette}}$).

M_n =24.60 g/mol, \bar{D} =1,12.

DSC: T_g = 80,6 °C (^tBocAEMA/MMA = 1/3) bzw. 72 °C (^tBocAEMA/MMA = 1/1).

TGA: 76 °C (-6,3 %), 174 °C (-11,7 %), 225 °C (-34,5 %), 405 °C (-46,1 %).



Lösungsmittel: -

Reaktionstemperatur: 60 °C

Reaktionszeit: 2-4,5 h

Fällungsmittel: Hexan

MMA/GMA=1/1 (NMR: 0,8/1)

[Mon]/[CTA]/[AIBN] = 67/1/0,12

^1H -NMR (500,13 MHz, CDCl_3 , ppm): 7,88 (a), 7,52 (c), 7,36 (b), 4,29 (1a), 3,82 (1b), 3,60 (OCH_3), 3,22 (2), 2,84 (3a), 2,64 (3b), 2,2-1,4 ($\text{CH}_{2,\text{Hauptkette}}$), 1,4-0,7 ($\text{CH}_{3,\text{Hauptkette}}$).

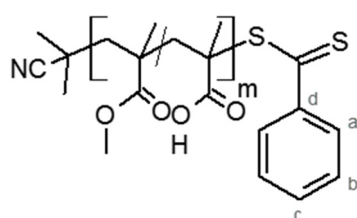
^{13}C -NMR (125,74 MHz, CDCl_3 , ppm): 178,2-175 ($\text{C}=\text{O}$), 144,7 (d), 132,3 (c), 128,2 (b), 126,5 (a), 124,7 (CN), 66-65 (1), 59,2&58,8 ($\text{C}-\text{S}-\text{CPh}=\text{S}$), 55-52 ($\text{CH}_{2,\text{Hauptkette}}$), 51,6

(OCH₃), 48,6 (2), 44,9&44,6 (C_{quat.}), 44,4 (3), 31-25 ((CH₃)₂C-CN), 21,0&20,4 (1. CH₃ der Hauptkette nach Dithioester), 18,7&16,5 (CH₃,Hauptkette).

Die Monomerumsätze, Molmassen und Dispersitäten der erhaltenen Polymere sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

DSC: T_g=66 °C (für M_n=8.200 g/mol, Đ=1,15).

TGA: 82 (- 4,8 %), 175 (- 8,5 %), 289 (- 55,4 %), 338 (- 29,8 %), 557 (- 1,0 %). (für M_n=8.200 g/mol, 8.200 g/mol, Đ=1,15).



P(MMA-*co*-MAA)

Lösungsmittel: Methanol/EtOAc=1/3

(0,3 ml/mmol Monomer)

Reaktionstemperatur: 70 °C

Reaktionszeit: 20 h

Fällungsmittel: Diethylether

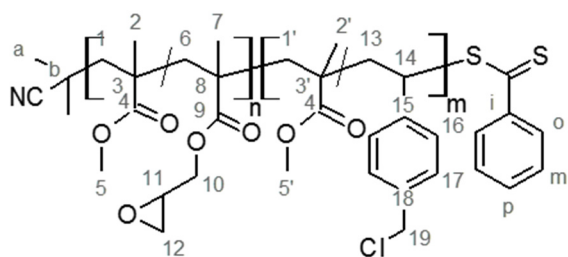
MMA/MAA=1/2 (NMR: 35/65)

[Mon]/[CTA]/[AIBN] = 62/1/0,1

¹H-NMR (500,13 MHz, DMSO-d₆, ppm): 12,4 (COOH), 7,85 (a), 7,65 (c), 7,48 (b), 3,54 (OCH₃), 2,0-1,3 (CH₂,Hauptkette), 1,3-0,6 (CH₃,Hauptkette).

¹³C-NMR (125,74 MHz, DMSO-d₆, ppm): 180-175 (C=O), 144,3 (d), 133,1 (c), 128,8 (b), 126,3 (a), 55-50 (CH₂,Hauptkette), 51,7 (OCH₃), 45-43,5 (C_{quat.}), 31-25 ((CH₃)₂C-CN), 21-15 (CH₃,Hauptkette).

Die Monomerumsätze, Molmassen und Dispersitäten der erhaltenen Polymere sind in Tabelle 19 zusammengefasst.



P(MMA-*co*-GMA)-*b*-P(MMA-*co*-CMS)

Lösungsmittel: Anisol (0,23 ml/mmol

Monomer)

Reaktionstemperatur: 60 °C

Reaktionszeit: 17 h

Fällungsmittel: Hexan

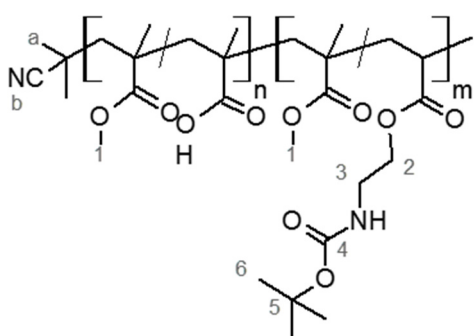
MMA/CMS (2. Block)=2/1

[Mon]/[MakroCTA]/[AIBN] = 62/1/0,1

^1H -NMR (500,13 MHz, CDCl_3 , ppm): 7,85 (o), 7,50 (p), 7,3-7,0 (17), 7,0-6,5 (16), 4,52 (19), 4,29 (10a), 3,82 (10b), 3,65-3,25 (5&5'), 3,23 (11), 2,86 (12a), 2,65 (12b), 2,75-2,30 (14), 2,2-1,6 (1&1'&6&13), 1,5-0,5 (2&2'&7).

^{13}C -NMR (125,74 MHz, CDCl_3 , ppm): 179-174 ($\text{C}=\text{O}$), 147-143 (15), 144,3 (i), 137,7&137,0& 135,3 (18), 132,3 (p), 128,6&128,3&126,8 (16&17), 127,9 (m), 126,8 (o), 125,0 (CN), 65,8 (10), 55-48 (1&1'&6&13), 51,5&50,9 (5&5'), 48,9&48,7 (11), 46,2&46,0 (19), 46-44 (3&3'&8&12), 41-36 (14), 30,2 (a&b), 26,1 (a), 23-16 (2&2'&7).

Die Umsätze, Molmassen und Dispersitäten der erhaltenen Polymere sind in Tabelle 17 zusammengefasst.



P(MMA-*co*-MAA)-*b*-P(MMA-*co*-*t*BocAEMA)

Lösungsmittel: Anisol/DMF=1/1

(0,88 ml/mmol Monomer)

Reaktionstemperatur: 70 °C

Reaktionszeit: 20 h

Fällungsmittel: Hexan

MMA/*t*BocAEMA (2.Block) =2/1

[Mon]/[MakroCTA]/[AIBN] = 270/1/0,4

Monomerumsatz: >99 %

^1H -NM4R (500,13 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, ppm): 12,3 (COOH), 6,83&6,51 (NH), 3,86 (2), 3,54 (1), 3,17 (3), 2,1-1,3 (CH_2 Hauptkette), 1,41 (6), 1,2-0,6 (CH_3 Hauptkette).

^{13}C -NMR (125,74 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, ppm): 180-175 ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$), 155,6&154,8 (4), 77,8 (5), 63,4 (2), 55-50 (CH_2 Hauptkette), 51,7 (1), 45-43,5 (C_{quat}), 38,5 (3), 28,2 (6), 25,1 (a), 20,8 (b), 18,6&16,4 (CH_3 Hauptkette).

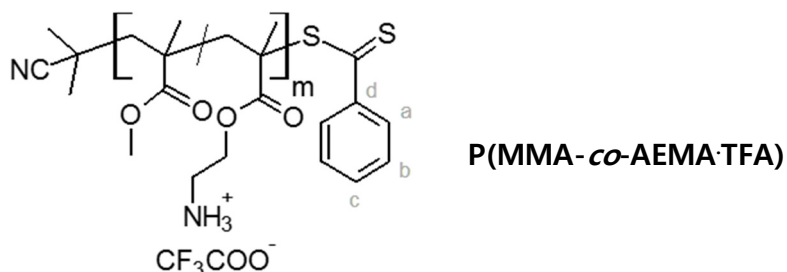
$M_n = 41.300 \text{ g/mol}$, $\bar{D} = 1,04$.

5.4.3.3 Polymeranaloge Reaktionen

*t*Boc-Entschützung mit TFA:

Das Copolymer mit dem geschützten Amin wurde in Dichlormethan gelöst und mit dem gleichen Volumen an TFA versetzt, was zu einer Verfärbung der Lösung von rosa (falls Dithioesterendgruppe noch vorhanden) zu orange und zu einer starken

Gasentwicklung führte. Die Lösung wurde für ein bis zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel fast vollständig am Rotationsverdampfer entfernt und Diethylether zur zähflüssigen Polymerlösung zugegeben. Dadurch fiel das Polymer als bröseliger weißer Feststoff aus. Das Polymer wurde bei 50 °C über Nacht unter Vakuum getrocknet.



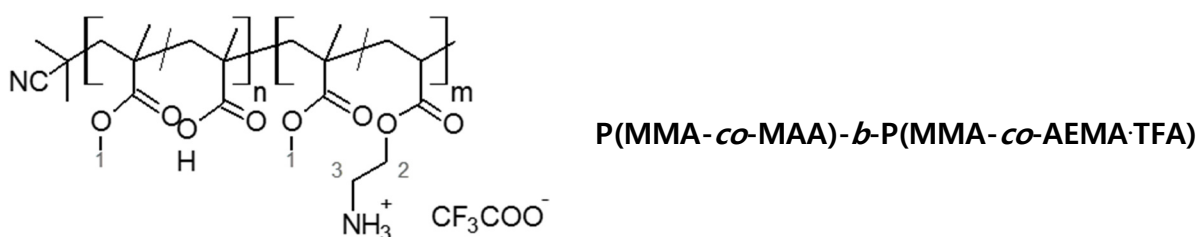
Ausbeute: 46 %

$^1\text{H-NMR}$ (500,13 MHz, DMSO- d_6 , ppm): 8,22 (NH_3^+), 7,85 (a), 7,65 (c), 7,48 (b), 4,08 (OCH_2), 3,54 (OCH_3), 3,10 ($^+\text{H}_3\text{N-CH}_2$), 2,2-1,3 (CH_2 , Hauptkette), 1,3-0,5 (CH_3 , Hauptkette).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125,74 MHz, DMSO- d_6 , ppm): 178-175 (C=O), 158,9 (CF_3COO^-), 144,3 8 (d), 133,2 (c), 128,9 (b), 126,3 (a), 125,0 (CN), 116,8 (CF_3), 61,3 (OCH_2), 55-49 (CH_2 , Hauptkette), 51,7 (OCH_3), 45,5-43,5 (C_{quat} , Hauptkette), 37,5 ($\text{CH}_2\text{-NH}_3^+$), 21-16 (CH_3 , Hauptkette).

$M_n = 28.800 \text{ g/mol}$, $\bar{D} = 1,10$.

DSC: $T_g = 114,5 \text{ }^\circ\text{C}$.



Ausbeute: >99 %

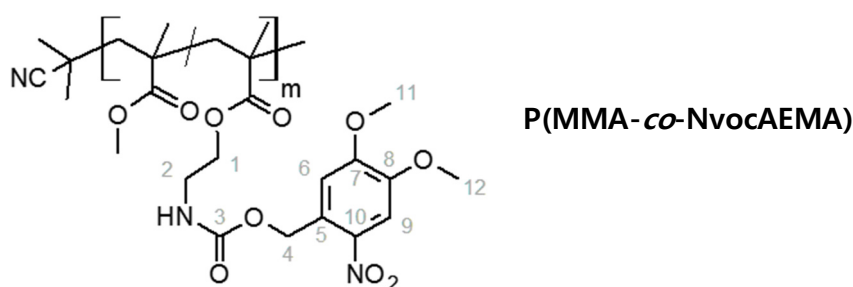
$^1\text{H-NMR}$ (500,13 MHz, DMSO- d_6 , ppm): 12,4 (COOH), 8,20 (NH_3^+), 4,07 (2), 3,53 (1), 3,10 (3), 2,2-1,3 (CH_2 , Hauptkette), 1,3-0,5 (CH_3 , Hauptkette).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125,74 MHz, DMSO- d_6 , ppm): 180-175 (C=O), 158,9 (CF_3COO^-), 116,8 (CF_3), 61,1 (2), 55-50 (CH_2 , Hauptkette), 51,5 (OCH_3), 45,5-43,5 (C_{quat} , Hauptkette), 37,5 (3), 20,8 ($(\text{CH}_3)_2$, Endgruppe), 18,6&16,7 (CH_3 , Hauptkette).

$M_n = 56.000 \text{ g/mol}$, $\bar{D} = 1,18$.

Reaktion mit Nvoc-Cl:

In einer typischen Reaktion wurden 0,7 g P(MMA_{0,67}-co-AEMA-TFA_{0,33}) in 20 ml Dioxan und 5 ml 1 M Natronlauge gelöst. Dazu wurden 1,2 eq. Nvoc-Cl (0,701 g, 2,5 mmol) gegeben und die Reaktionslösung wurde im Dunklen 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Dioxan wurde am Rotationsverdampfer entfernt, der Feststoff in THF dispergiert und die darin unlöslichen Salze abfiltriert. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt und zu der leicht viskosen Lösung wird unter Rühren Methanol getropft. Das ausfallende Polymer wurde noch über Nacht in Methanol gerührt, um unreaktiertes oder hydrolysiertes Nvoc-Cl zu entfernen. Der Niederschlag wurde dann abfiltriert und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.



Ausbeute: 70 %

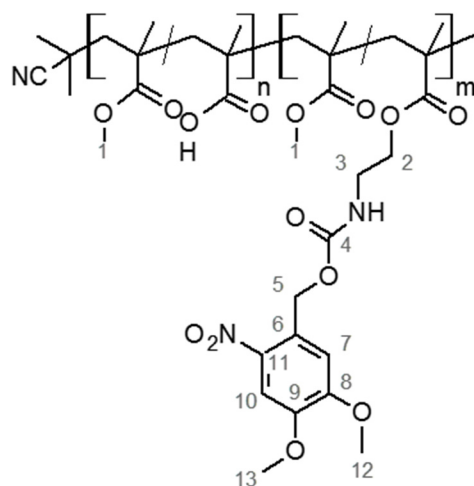
¹H-NMR (500,13 MHz, DMSO-d₆, ppm): 7,67 (9), 7,49 (NH), 7,16 (6), 5,34 (4), 4,0-3,75 (1, 11, 12), 2,22 (OCH₃), 3,27 (4), 2,2-1,3 (CH₂,Hauptkette), 1,3-0,5 (CH₃,Hauptkette).

¹³C-NMR (125,74 MHz, DMSO-d₆, ppm): 178-175 (C=O), 155,83 (3), 153,36 (7), 147,81 (8), 139,36 (10), 127,69 (5), 110,69 (9), 108,14 (6), 63,31 (1), 62,52 (4), 56,17 & 56,06 (11, 12), 55-50 (CH₂,Hauptkette), 51,61 (OCH₃), 45-43,5 (C_{quat},Hauptkette.), 38,94 (2), 18,50&16,40 (CH₃, Hauptkette).

M_n=36.400 g/mol, Đ=1,04.

DSC: T_g = 63 °C.

TGA: 281 °C (-40,9 %), 419 °C (-49,2 %).



P(MMA-*co*-MAA)-*b*-P(MMA-*co*-NvocAEMA)

Ausbeute: 87 %

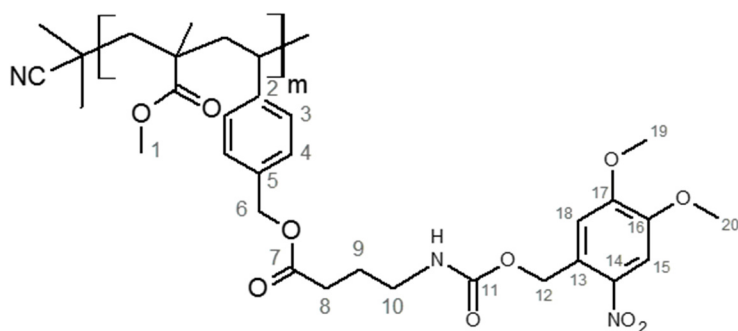
$^1\text{H-NMR}$ (500,13 MHz, DMSO-d_6 , ppm): 7,66 (10), 7,51 (NH), 7,16 (7), 5,33 (5), 4,0-3,75 (2, 12, 13), 3,50 (1), ~3,25 (3, überlagert mit H_2O), 2,1-1,3 (CH_2 , Hauptkette), 1,3-0,5 (CH_3 , Hauptkette).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125,74 MHz, CDCl_3 , ppm): 178-175 (C=O), 155,9 (4), 153,4 (8), 147,8 (9), 139,3 (11), 127,7 (6), 110,6 (7), 108,1 (10), 63,3 (2), 62,5 (5), 56,2&56,1 (12, 13), 54-50 (CH_2 , Hauptkette), 51,6 (1), 45-43,5 (C_{quat} , Hauptkette), 39,0 (3), 21,0 ($(\text{CH}_3)_2$, Endgruppe), 18,5&16,4 (CH_3 , Hauptkette).

$M_n = 83.500 \text{ g/mol}$, $\bar{D} = 1,18$.

Cs₂CO₃-vermittelte Reaktion des Nvoc-Säurederivats mit CMS-Copolymer:

In einem typischen Ansatz wurden 0,2 g $\text{P(MMA}_{0,43}\text{-co-CMS}_{0,57})$, 0,33 g 3-Nvoc-Aminopentansäure (**Nvoc-COOH**) (0,96 mmol) sowie 163 mg Cs_2CO_3 (0,5 mmol) in 9 ml DMF gelöst bzw. dispergiert und unter Stickstoff gesetzt. Die Reaktionslösung wurde unter Lichtausschluss 5 Tage bei 45 °C gerührt. Danach wurde das Salz abfiltriert, das DMF wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in THF dispergiert. Darin unlösliche Salze wurden nochmals abfiltriert. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingengt und in Methanol/Wasser = 9/1 gefällt. Der trübe Überstand wurde vom gelben klebrigen Niederschlag abdekantiert und unter Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.



P(MMA-*co*-NvocCMS)

56% Nvoc-Einheiten

Ausbeute: 61 %

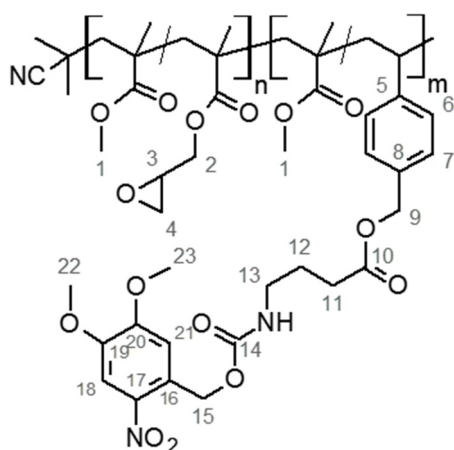
$^1\text{H-NMR}$ (500,13 MHz, CDCl_3 , ppm): 7,66 (15), 7,2-6,3 (3, 4), 6,99 (18), 5,6-5,2 (12+NH), 5,1-4,8 (6), 3,94 (19, 20), 3,6-2,2 (1), 3,24 (10), 2,39 (8), 2,7-2,0 ($\text{CH}_{\text{Hauptkette}}$), 2,4-1,3 ($\text{CH}_{2,\text{Hauptkette}}$), 1,85 (9), 1,1-0,1 ($\text{CH}_{3,\text{Hauptkette}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125,74 MHz, CDCl_3 , ppm): 178-175 (C=O), 172,8 (7), 155,9 (11), 153,4 (17), 148,0 (16), 147-142 (2), 139,7 (14), 135,5&133,5 (5), 129-124 (3, 4), 128,0 (13), 110,2 (18), 108,0 (15), 66,0 (6), 63,7&63,3 (12), 56,2 (19, 20), 52-49 (1), 51-44 ($\text{CH}_{2,\text{Hauptkette}}$), 47-43 (C_{quat}), 41-37 ($\text{CH}_{\text{Hauptkette}}$), 40,4 (10), 31,3 (8), 25,0 (9), 23-15 ($\text{CH}_{3,\text{Hauptkette}}$).

$M_n=36.100 \text{ g/mol}$, $\text{Đ}=1,26$.

DSC: $T_g = 54 \text{ }^\circ\text{C}$.

TGA: 130 (- 3,6 %), 240/275 (- 41,2 %), 386 (- 41 %).



P(MMA-*co*-GMA)-*b*-P(MMA-*co*-NvocCMS)

Ausbeute: 88 % (bei 65 %-igem Umsatz der CMS-Einheiten).

$^1\text{H-NMR}$ (500,13 MHz, DMSO-d_6 , ppm): 7,68 (18), 7,45 (NH), 7,16 (21), 7,4-6,5 (6, 7), 5,32 (15), 4,98 (9), 4,65 (restliches CH_2Cl), 4,30&3,74 (2), 3,86 (22, 23), 3,55 (1), 3,20 (3), 3,05 (13), 2,81&2,66 (4), 2,35 (11), 1,70 (12), 2,0-1,3 ($\text{CH}\&\text{CH}_2$, Hauptkette), 1,3-0,2 (CH_3 , Hauptkette).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125,74 MHz, CDCl_3 , ppm): 178-175 (C=O), 172,4 (10), 155,7 (14), 153,4 (20), 147,8 (19), 146-143 (5), 139,3 (17), 138-132 (7), 128,0 (16), 130-125 (6, 7), 110,5 (21), 108,2 (18), 65,7 (2), 65,3 (9), 62,3 (15), 56,2&56,1 (22, 23), 54-49 (1, CH_2 , Hauptkette), 48,5 (3), 46,2 (restliches CH_2Cl), 45-43 ($\text{C}_{\text{quat.}}$), 39,6 (13), 30,8 (11), 24,8 (12), 22-15 (CH_3 , Hauptkette).

$M_n = 15.600 \text{ g/mol}$, $\bar{D} = 1,07$.

5.5 WAFERREINIGUNG UND PRÄPARATION DÜNNER SCHICHTEN

Die zu beschichtenden Siliziumwafer wurden 15 min in Aceton im Ultraschallbad vorgereinigt und anschließend in einer Millipore- $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ -Lösung (5/1/1) (v/v/v) auf 70 °C erhitzt und 10 min bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurden die Proben zweimal mit Millipore-Wasser gespült und in Aceton gelagert.

Auf den so gereinigten Wafer wurden dünne Polymerschichten der azobenzenhaltigen Copolymere, sowie der Copolymere $\text{P(MMA-co-NvocAEMA)}$ und $\text{P(MMA-co-Nvoc-AEMA)}$ durch Spincoating aus einer MEK-Lösung bei Drehgeschwindigkeiten zwischen 35 und 100 rps aufgebracht. Die Azosulfonat-Copolymere wurden aus einer Lösung in reinem DMF bei anfangs 35 rps, nach 30 s bei 85 rps aufgeschleudert.

Die Aminosilanisierung der gereinigten Siliziumwafer (ausschließlich Wafer mit einer SiO_2 -Schichtdicke von rund 60 nm) erfolgte über die Gasphase, indem sie in eine große Petrischale gelegt wurden, in deren Mitte eine kleinere Petrischale mit 100 bis 200 μl Aminopropyldimethylmonoethoxysilan (APDMS) stand. Die Petrischale wurde geschlossen, mit Parafilm abgedichtet und über Nacht stehen gelassen. Danach wurden alle Proben gründlich mit Toluol gespült und im Stickstoffstrom trocken geblasen.

Fixierung des Blockcopolymers $\text{P(MMA-co-GMA)-b-P(MMA-co-CMS)}$:

Zur Herstellung der Schichten dieses Blockcopolymers wurde eine MEK-Lösung mit 3 wt% des Polymers bei 50 rps auf eine aminosilanisierte Oberfläche aufgeschleudert. Die Proben wurden für bis zu drei Stunden bei 50 °C getempert und anschließend

gründlich mit THF gewaschen. Die so erhaltene Schichtdicke wurde ellipsometrisch bestimmt. Zur Bestimmung des Brechungsindex der Schicht wurde eine ungewaschene Probe genutzt.

Fixierung des Blockcopolymers $P(\text{MMA-co-MAA})\text{-}b\text{-}P(\text{MMA-co-NvocAEMA})$ und seiner Vorstufen:

Das betreffende Polymer wurde in einer 5/1-Mischung aus THF und DMSO gelöst (2 wt.%). Dazu wurde im leichten Überschuss bzgl. der im Polymer vorhandenen Säuregruppen DCC bzw. CDI zugegeben. Die Lösung wurde für 30 bis 60 min bei 50 °C dicht verschlossen im Trockenschrank aufbewahrt. Dann wurden die aminosilanisierten Siliziumwafer über Nacht bei 50 °C in diese Lösung gelegt. Die Wafer wurden sorgfältig mit THF und Methanol gewaschen und getrocknet. Die Schichtdicken wurden mittels Ellipsometrie bestimmt. Die Brechungsindizes wurden über die ellipsometrische Vermessung einer etwa 100 nm dicken aufgeschleuderten Schicht des Ausgangspolymers bestimmt.

Blockierung überschüssiger Aminogruppen auf der Oberfläche:

Da nicht alle Aminogruppen der aminosilanisierten Oberfläche mit dem Blockcopolymer abreagieren konnten, wurden die betreffenden Schichten nachträglich mit einer Lösung von Acetylchlorid und Et_3N in THF bei Raumtemperatur über Nacht nachbehandelt um unreaktierte Aminogruppen abzusättigen.

Die Schichten auf Glaswafern (mit und ohne Goldstrukturen) wurden analog hergestellt. Auf die Reinigung mit der ammoniakalischen Hydroperoxid-Lösung wurde verzichtet, da diese zur Ablösung der Goldstrukturen vom Glas führen würde. Ellipsometrische Messungen wurden an den Glaswafern nicht durchgeführt, da das Substrat nicht reflektiv genug war. Um Vergleichswerte zu erhalten, wurden die Messungen an den Siliziumwafern (siehe oben) herangezogen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. E. Moore, *Proceedings of the IEEE* **1998**, *86*, 82-85.
- [2] P. K. Bondyopadhyay, *Proceedings of the IEEE* **1998**, *86*, 78-81.
- [3] <http://ark.intel.com/products/65719/22nm>, abgerufen am 19.12.2013.
- [4] U. Schubert, *Chemie in unserer Zeit* **2005**, *39*, 3-3.
- [5] T. McNally, P. Pötschke, *Polymer-carbon nanotube composites: Preparation, properties and applications*, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, **2011**, 848.
- [6] E. T. Thostenson, T.-W. Chou, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 215713.
- [7] J. Rausch, E. Mäder, *Composites Science and Technology* **2010**, *70*, 1589-1596.
- [8] T. Villmow, A. John, P. Pötschke, G. Heinrich, *Polymer* **2012**, *53*, 2908-2918.
- [9] S. Herminghaus, *EPL (Europhysics Letters)* **2000**, *52*, 165.
- [10] K. Koch, B. Bhushan, W. Barthlott, *Soft Matter* **2008**, *4*, 1943-1963.
- [11] P. Forbes, *Scientific American* **2008**, *299*, 88-95.
- [12] Y. Y. Yan, N. Gao, W. Barthlott, *Advances in Colloid and Interface Science* **2011**, *169*, 80-105.
- [13] D. H. Levine, P. P. Ghoroghchian, J. Freudenberg, G. Zhang, M. J. Therien, M. I. Greene, D. A. Hammer, R. Murali, *Methods* **2008**, *46*, 25-32.
- [14] C. Sanson, O. Diou, J. Thevenot, E. Ibarboure, A. Soum, A. Brulet, S. Miraux, E. Thiaudiere, S. Tan, A. Brisson, V. Dupuis, O. Sandre, S. Lecommandoux, *ACS Nano* **2011**, *5*, 1122-1140.
- [15] H. Gruell, A. De Vries, S. Langereis, J. Lub, E. M. Aussems-Custers, Koninklijke Philips Electronics N.V., Patent WO 2010/029500 A1, **2010**.
- [16] C. LoPresti, H. Lomas, M. Massignani, T. Smart, G. Battaglia, *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 3576-3590.
- [17] M. Schena, D. Sharon, R. W. Davis, P. O. Brown, *Science* **1995**, *270*, 467-470.
- [18] N. P. Carter, D. Vetrie, *Human Molecular Genetics* **2004**, *13*, R297-R302.
- [19] D. G. Albertson, D. Pinkel, *Human Molecular Genetics* **2003**, *12*, R145-R152.
- [20] C. Heise, F. F. Bier *Immobilization of DNA on Microchips*, in "Immobilisation of DNA on Chips II (Topics in Current Chemistry) Vol. 2" (Ed. C. Wittmann), Springer, **2005**, 5-7.
- [21] B. C. Galarreta, E. Harte, N. Marquestaut, P. R. Norton, F. Lagugne-Labarhet, *Phys Chem Chem Phys* **2010**, *12*, 6810-6816.
- [22] E. Mitscherlich, *Annalen der Physik und Chemie XXXII* **1834**, 224.
- [23] A. Noble, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1856**, *98*, 253-256.

- [24] U. Georgi, P. Reichenbach, U. Oertel, L. M. Eng, B. Voit, *Reactive and Functional Polymers* **2012**, *72*, 242-251.
- [25] H. Fliegl, A. Köhn, C. Hättig, R. Ahlrichs, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 9821-9827.
- [26] G. S. Hartley, R. J. W. Le Fevre, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1939**, 531-535.
- [27] J. F. Rabek, G. W. Scott, *Photochemistry and Photophysics*, CRC Press, Boca Raton, Fla., **1990**, 200.
- [28] H. Rau, E. Lueddecke, *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104*, 1616-1620.
- [29] N. Nishimura, T. Sueyoshi, H. Yamanaka, E. Imai, S. Yamamoto, S. Hasegawa, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1976**, *49*, 1381-1387.
- [30] T. Asano, T. Okada, *The Journal of Organic Chemistry* **1984**, *49*, 4387-4391.
- [31] S. Kobayashi, H. Yokoyama, H. Kamei, *Chemical Physics Letters* **1987**, *138*, 333-338.
- [32] A. Cembran, F. Bernardi, M. Garavelli, L. Gagliardi, G. Orlandi, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 3234-3243.
- [33] G. Tiberio, L. Muccioli, R. Berardi, C. Zannoni, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 1018-1028.
- [34] R. Cimiraglia, H.-J. r. Hofmann, *Chemical Physics Letters* **1994**, *217*, 430-435.
- [35] K. G. Yager, C. J. Barrett *Chapter 17 - Azobenzene Polymers as Photomechanical and Multifunctional Smart Materials*, in "Intelligent Materials" Eds.: M. Shahinpoor and H.-J. Schneider), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2008**, 426-427.
- [36] A. Natansohn, P. Rochon, J. Gosselin, S. Xie, *Macromolecules* **1992**, *25*, 2268-2273.
- [37] T. Buffeteau, M. Pézolet, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2631-2635.
- [38] J. Kumar, L. Li, X. L. Jiang, D.-Y. Kim, T. S. Lee, S. Tripathy, *Applied Physics Letters* **1997**, *72*, 2096.
- [39] F. Lagugné Labarthe, T. Buffeteau, C. Sourisseau, *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 2654-2662.
- [40] J. O. N. Oliveira, J. D. S. dos Santos, D. T. Balogh, V. Zucolotto, C. R. Mendonça, *Advances in Colloid and Interface Science* **2005**, *116*, 179-192.
- [41] M. Haeckel, L. Kador, D. Kropp, C. Frenz, H.-W. Schmidt, *Proceedings of SPIE - Organic Holographic Materials and Applications III* **2005**, *5939*, 26-35.
- [42] K. Yang, S. Yang, J. Kumar, *Physical Review B* **2006**, *73*, 165204.
- [43] T. Ikeda, O. Tsutsumi, *Science* **1995**, *268*, 1873-1875.
- [44] C. Ruslim, K. Ichimura, *Journal of Materials Chemistry* **1999**, *9*, 673-681.
- [45] S. Kumaresan, P. Kannan, *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, *91*, 455-462.

- [46] S. K. Yesodha, C. K. Sadashiva Pillai, N. Tsutsumi, *Progress in Polymer Science* **2004**, *29*, 45-74.
- [47] D. R. Robello, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1990**, *28*, 1-13.
- [48] M.-J. Lee, D.-H. Jung, Y.-K. Han, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2006**, *444*, 41-50.
- [49] M. Eich, J. H. Wendorff, B. Reck, H. Ringsdorf, *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1987**, *8*, 59-63.
- [50] M. Häckel, L. Kador, D. Kropp, H. W. Schmidt, *Advanced Materials* **2007**, *19*, 227-231.
- [51] S. Hvilsted, C. Sanchez, R. Alcala, *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 6641-6648.
- [52] I. Willner, S. Rubin, A. Riklin, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 3321-3325.
- [53] G. Wang, X. Tong, Y. Zhao, *Macromolecules* **2004**, *37*, 8911-8917.
- [54] X. Tong, G. Wang, A. Soldera, Y. Zhao, *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 20281-20287.
- [55] J. del Barrio, L. Oriol, C. Sanchez, J. L. Serrano, A. Di Cicco, P. Keller, M.-H. Li, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 3762-3769.
- [56] F. D. Jochum, P. Theato, *Polymer* **2009**, *50*, 3079-3085.
- [57] F. D. Jochum, P. Theato, *Chemical Communications* **2011**, *46*, 6717-6719.
- [58] I. Willerich, F. Gröhn, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 8104-8108.
- [59] I. Willerich, T. Schindler, F. Gröhn, *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115*, 9710-9719.
- [60] S. Tamesue, Y. Takashima, H. Yamaguchi, S. Shinkai, A. Harada, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 7461-7464.
- [61] F. Puntoriero, P. Ceroni, V. Balzani, G. Bergamini, F. Vögtle, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 10714-10719.
- [62] F. Meng, Z. Zhong, J. Feijen, *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 197-209.
- [63] A. A. Beharry, G. A. Woolley, *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 4422-4437.
- [64] M. Banghart, K. Borges, E. Isacoff, D. Trauner, R. H. Kramer, *Nature Neuroscience* **2004**, *7*, 1381 - 1386.
- [65] O. Pieroni, A. Fissi, N. Angelini, F. Lenci, *Accounts of Chemical Research* **2000**, *34*, 9-17.

- [66] R. Püttner *Aryldiazosulfonate*, in "Methoden in der organischen Chemie" (Ed. E. Müller), Thieme Verlag, Stuttgart, **1965**, 570ff.
- [67] P. Matusche, O. Nuyken, B. Voit, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1997**, *250*, 45-65.
- [68] H. Jork, W. Funk, W. Fischer, W. Wimmer, *Dunnschichtchromatographie, Reagenzien und Nachweismethoden Vol. 1a*, Verlag Chemie, Weinheim **1989**.
- [69] O. Nuyken, B. Voit, *Die Makromolekulare Chemie* **1989**, *190*, 1325-1332.
- [70] O. Nuyken, T. Knepper, B. Voit, *Die Makromolekulare Chemie* **1989**, *190*, 1015-1024.
- [71] A. Staško, O. Nuyken, B. Volt, S. Biskupič, *Tetrahedron Letters* **1990**, *31*, 5737-5740.
- [72] G. Jander, E. Blasius in "Lehrbuch der präparativen anorganischen Chemie" S. Hirzel Verlag, Stuttgart Leipzig, **2002**, 614.
- [73] G. Franz, H. Koehler, *Drogen und Naturstoffe*, Springer Verlag, Berlin, **1992**.
- [74] O. Nuyken, K. Meindl, A. Wokaun, T. Mezger, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1994**, *81*, 45-53.
- [75] O. Nuyken, K. Meindl, A. Wokaun, T. Mezger, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1995**, *85*, 291-298.
- [76] I. R. Dunkin, A. Gittinger, D. C. Sherrington, P. Whittaker, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1996**, 1837-1842.
- [77] O. Nuyken, K. Meindl, A. Wokaun, T. Mezger, *Journal of Macromolecular Science, Part A* **1995**, *32*, 447-457.
- [78] T. Mezger, O. Nuyken, K. Meindl, A. Wokaun, *Progress in Organic Coatings* **1996**, *29*, 147-157.
- [79] M. Antonietti, R. Kublickas, O. Nuyken, B. Voit, *Macromolecular Rapid Communications* **1997**, *18*, 287-294.
- [80] H. Kipphan, *Handbuch der Printmedien*, Springer, Heidelberg, **2000**.
- [81] O. Nuyken, B. Voit, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1997**, *198*, 2337-2372.
- [82] K. Reiss, O. Sues, Kalle AG, Patent DE 1114704 B, **1961**.
- [83] O. Nuyken, H. Schuster, R. Kerber, *Die Makromolekulare Chemie* **1982**, *183*, 1733-1745.
- [84] J. Dauth, O. Nuyken, P. Strohriegel, B. Voit, *Die Makromolekulare Chemie* **1992**, *193*, 723-734.
- [85] P. Matusche, O. Nuyken, B. Voit, M. Van Damme, J. Vermeersch, W. De Winter, L. Alaerts, *Reactive Polymers* **1995**, *24*, 271-278.
- [86] P. Matusche, O. Nuyken, B. Voit, M. Van Damme, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* **1997**, *34*, 201 - 209.

- [87] F. Braun, L. Eng, C. Loppacher, S. Trogisch, B. Voit, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2002**, *203*, 1781-1789.
- [88] C. Loppacher, S. Trogisch, F. Braun, A. Zharebov, S. Grafstrom, L. M. Eng, B. Voit, *Macromolecules* **2002**, *35*, 1936-1940.
- [89] V. N. Rajasekharan Pillai, *Synthesis* **1980**, *1980*, 1-26.
- [90] N. Hoffmann, *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 1052-1103.
- [91] G. Mayer, A. Heckel, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 4900-4921.
- [92] A. P. Pelliccioli, J. Wirz, *Photochemical & Photobiological Sciences* **2002**, *1*, 441-458.
- [93] C. G. Bochet, *Tetrahedron Letters* **2000**, *41*, 6341-6346.
- [94] C. G. Bochet, *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 2071-2073.
- [95] F. Braun, L. Eng, S. Trogisch, B. Voit, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, *204*, 1486-1496.
- [96] M. Millaruelo, L. M. Eng, M. Mertig, B. Pilch, U. Oertel, J. Opitz, B. Sieczkowska, F. Simon, B. Voit, *Langmuir* **2006**, *22*, 9446-9452.
- [97] B. Sieczkowska, M. Millaruelo, M. Messerschmidt, B. Voit, *Macromolecules* **2007**, *40*, 2361-2370.
- [98] T. Eckardt, V. Hagen, B. Schade, R. Schmidt, C. Schweitzer, J. Bendig, *The Journal of Organic Chemistry* **2002**, *67*, 703-710.
- [99] V. Hagen, B. Dekowski, V. Nache, R. Schmidt, D. Geißler, D. Lorenz, J. Eichhorst, S. Keller, H. Kaneko, K. Benndorf, B. Wiesner, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 7887-7891.
- [100] J. C. Sheehan, K. Umezawa, *The Journal of Organic Chemistry* **1973**, *38*, 3771-3774.
- [101] R. S. Givens, C.-H. Park, *Tetrahedron Letters* **1996**, *37*, 6259-6262.
- [102] M. Millaruelo, K. J. Eichhorn, B. Sieczkowska, B. Voit, *Langmuir* **2006**, *22*, 9436-9445.
- [103] J. C. Sheehan, R. M. Wilson, *Journal of the American Chemical Society* **1964**, *86*, 5277-5281.
- [104] J. A. Barltrop, P. J. Plant, P. Schofield, *Chemical Communications* **1966**, 822-823.
- [105] A. Patchornik, B. Amit, R. B. Woodward, *Journal of the American Chemical Society* **1970**, *92*, 6333-6335.
- [106] D. Leipert, P. Heiduschka, J. Mack, H.-J. Egelhaaf, D. Oelkrug, G. Jung, *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37*, 2337-2340.

- [107] A. Specht, M. Goeldner, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 2008-2012.
- [108] C.-y. Chang, B. Niblack, B. Walker, H. Bayley, *Chemistry & Biology* **1995**, *2*, 391-400.
- [109] A. Blanc, C. G. Bochet, *The Journal of Organic Chemistry* **2002**, *68*, 1138-1141.
- [110] S. Kantevari, C. V. Narasimhaji, H. B. Mereyala, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 5849-5854.
- [111] D. M. Shendage, R. Fröhlich, G. Haufe, *Organic Letters* **2004**, *6*, 3675-3678.
- [112] E. A. Englund, H. N. Gopi, D. H. Appella, *Organic Letters* **2003**, *6*, 213-215.
- [113] L. A. Carpino, *Accounts of Chemical Research* **1987**, *20*, 401-407.
- [114] C. G. Bochet, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* **2002**, 125-142.
- [115] A. del Campo, D. Boos, H. W. Spiess, U. Jonas, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 4707-4712.
- [116] J. M. Alonso, A. Reichel, J. Piehler, A. del Campo, *Langmuir* **2007**, *24*, 448-457.
- [117] N. Cheng, X. Cao, *Journal of Biomedical Materials Research Part A* **2013**, n/a-n/a.
- [118] A. A. Brown, O. Azzaroni, W. T. S. Huck, *Langmuir* **2009**, *25*, 1744-1749.
- [119] Dissertation Y. Lim, *Surface Templating Using a Photolabile Terpolymer to Construct Mixed Films of Oligomers and Oligonucleotides for DNA Biosensor Development*, Department of Chemistry, University of Toronto, **2010**.
- [120] A. M. Kloxin, A. M. Kasko, C. N. Salinas, K. S. Anseth, *Science* **2009**, *324*, 59-63.
- [121] C. A. DeForest, K. S. Anseth, *Nat Chem* **2011**, *3*, 925-931.
- [122] J. Opitz, F. Braun, R. Seidel, W. Pompe, B. Voit, M. Mertig, *Nanotechnology* **2004**, *15*, 717.
- [123] J. Stadermann, M. Erber, H. Komber, J. Brandt, K.-J. Eichhorn, M. Bönsch, M. Mertig, B. Voit, *Macromolecules* **2010**, *43*, 3136-3140.
- [124] J. Stadermann, M. Riedel, B. Voit, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2013**, *214*, 263-271.
- [125] E. Hecht, *Optik*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, München, **2009**, 1142.
- [126] E. Hecht *13.4.2 Erzeugung von Harmonischen*, in "Optik" Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, München, **2009**, 1142.
- [127] P. Friedl, K. Wolf, U. H. von Andrian, G. Harms, *Current Protocols in Cell Biology* **2007**, *Chapter 4*, Unit 4 15.
- [128] M. Rubart, *Circulation Research* **2004**, *95*, 1154-1166.
- [129] M. Han, G. Giese, J. Bille, *Optics Express* **2005**, *13*, 5791-5797.
- [130] D. J. Brown, N. Morishige, A. Neekhra, D. S. Minckler, J. V. Jester, *Journal of Biomedical Optics* **2007**, *12*, 024029-024029-024025.

- [131] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer, **2007**.
- [132] R. B. M. Schasfoort, A. J. Tudos, *Handbook of Surface Plasmon Resonance*, Springer, **2008**.
- [133] K. A. Peterlinz, R. Georgiadis, *Langmuir* **1996**, *12*, 4731-4740.
- [134] P. Englebienne, A. V. Hoonacker, M. Verhas, *Spectroscopy* **2003**, *17*, 255-273.
- [135] R. Aroca, *Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy*, John Wiley & Sons **2006**, 233.
- [136] M. Moskovits *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: a Brief Perspective*, in "Surface-Enhanced Raman Scattering – Physics and Applications" Springer, Berlin Heidelberg, **2006**, 1-18.
- [137] A. Campion, P. Kambhampati, *Chemical Society Reviews* **1998**, *27*, 241-250.
- [138] S. Zeng, K.-T. Yong, I. Roy, X.-Q. Dinh, X. Yu, F. Luan, *Plasmonics* **2011**, *6*, 491-506.
- [139] Dissertation P. Reichenbach, *Metallische Nanoantennen: Frequenzverdopplung und photochemische Reaktionen auf kleinen Skalen*, Institut für Angewandte Photophysik, Technische Universität Dresden, **2011**.
- [140] S. Pillai, K. R. Catchpole, T. Trupke, M. A. Green, *Journal of Applied Physics* **2007**, *101*, 093105-093113.
- [141] H. J. Levinson, W. H. Arnold *Chapter 1: Optical Lithography* in "Handbook of Microlithography, Micromachining, and Microfabrication" (Ed. P. Rai-Choudhury), SPIE Press, **1997**, 776.
- [142] E. Hecht *Kapitel 5: Geometrische Optik*, in "Optik" Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, München, **2009**, 1142.
- [143] D. P. Sanders, *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 321-360.
- [144] K. Jain, C. G. Willson, B. J. Lin, *Electron Device Letters, IEEE* **1982**, *3*, 53-55.
- [145] K. Jain, *Excimer Laser Lithography*, SPIE Press,, Bellingham, WA, **1990**, 214.
- [146] K. J. Polasko, D. J. Ehrlich, J. Y. Tsao, R. F. W. Pease, E. E. Marinero, *Electron Device Letters, IEEE* **1984**, *5*, 24-26.
- [147] B. La Fontaine, *SPIE Professional* **2010**, *Oct.*, 20.
- [148] D. Bratton, D. Yang, J. Dai, C. K. Ober, *Polymers for Advanced Technologies* **2006**, *17*, 94-103.
- [149] C. Wagner, N. Harned, *Nature Photonics* **2010**, *4*, 24-26.
- [150] F. Letzkus, J. Butschke, M. Irscher, F. M. Kamm, C. Koepf, J. Mathuni, J. Rau, G. Ruhl, *Microelectronic Engineering* **2004**, *73-74*, 282-288.
- [151] M. Lapedus, *Semiconductor International* **2010**.

- [152] M. A. McCord, M. J. Rooks *Chapter 2: Electron Beam Lithography* in "Handbook of Microlithography, Micromachining, and Microfabrication" (Ed. P. Rai-Choudhury), SPIE Press, **1997**, 776.
- [153] A. N. Broers, A. C. F. Hoole, J. M. Ryan, *Microelectronic Engineering* **1996**, *32*, 131-142.
- [154] W. Haske, V. W. Chen, J. M. Hales, W. Dong, S. Barlow, S. R. Marder, J. W. Perry, *Optics Express* **2007**, *15*, 3426-3436.
- [155] J.-i. Kato, N. Takeyasu, Y. Adachi, H.-B. Sun, S. Kawata, *Applied Physics Letters* **2005**, *86*, 044102-044105.
- [156] M. Deubel, G. von Freymann, M. Wegener, S. Pereira, K. Busch, C. M. Soukoulis, *Nat Mater* **2004**, *3*, 444-447.
- [157] S. Reyntjens, R. Puers, *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2001**, *11*, 287.
- [158] L. A. Giannuzzi, *Introduction to Focused Ion Beams: Instrumentation, Theory, Techniques and Practice*, Springer US, **2004**, 376.
- [159] J. Teng, H. Liu, *Journal of Molecular and Engineering Materials* **2013**, *01*, 1250005.
- [160] R. J. Blaikie *Plasmonic Materials for Near-Field Optical Nanolithography*, in "Applications of Metamaterials" CRC Press, **2009**.
- [161] W. Srituravanich, N. Fang, C. Sun, Q. Luo, X. Zhang, *Nano Letters* **2004**, *4*, 1085-1088.
- [162] W. Srituravanich, N. Fang, S. Durant, M. Ambati, C. Sun, X. Zhang, (San Diego, California (USA)) **2004**, *22*, 3475-3478.
- [163] Z.-W. Liu, Q.-H. Wei, X. Zhang, *Nano Letters* **2005**, *5*, 957-961.
- [164] D. B. Shao, S. C. Chen, *Nano Letters* **2006**, *6*, 2279-2283.
- [165] T. König, N. Yadavalli, S. Santer, *Plasmonics* **2012**, *7*, 535-542.
- [166] T. König, V. V. Tsukruk, S. Santer, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, *5*, 6009-6016.
- [167] H. Ibn El Ahrach, R. Bachelot, A. Vial, G. Léron del, J. Plain, P. Royer, O. Soppera, *Physical Review Letters* **2007**, *98*, 107402.
- [168] C. Deeb, X. Zhou, D. Gérard, A. Bouhelier, P. K. Jain, J. r. m. Plain, O. Soppera, P. Royer, R. Bachelot, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *2*, 7-11.
- [169] K. Ueno, S. Takabatake, Y. Nishijima, V. Mizeikis, Y. Yokota, H. Misawa, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1*, 657-662.
- [170] P. D. Wildes, J. G. Pacifici, G. Irick, D. G. Whitten, *Journal of the American Chemical Society* **1971**, *93*, 2004-2008.
- [171] S. Xie, A. Natansohn, P. Rochon, *Chemistry of Materials* **1993**, *5*, 403-411.

- [172] C. Barrett, A. Natansohn, P. Rochon, *Chemistry of Materials* **1995**, *7*, 899-903.
- [173] L. Wu, X. Tuo, H. Cheng, Z. Chen, X. Wang, *Macromolecules* **2001**, *34*, 8005-8013.
- [174] J. Dokic, M. Gothe, J. Wirth, M. V. Peters, J. Schwarz, S. Hecht, P. Saalfrank, *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 6763-6773.
- [175] S. Peris, B. Tylkowski, J. Carles Ronda, R. Garcia-Valls, J. A. Reina, M. Giamberini, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2009**, *47*, 5426-5436.
- [176] S. V. Kalinin, B. J. Rodriguez, S. Jesse, J. Shin, A. P. Baddorf, P. Gupta, H. Jain, D. B. Williams, A. Gruverman, *Microscopy and Microanalysis* **2006**, *12*, 206-220.
- [177] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der organischen Chemie*, Hirzel, Stuttgart, **1984**.
- [178] J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559-5562.
- [179] A. Feldermann, A. Ah Toy, H. Phan, M. H. Stenzel, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, *Polymer* **2004**, *45*, 3997-4007.
- [180] A. Favier, M.-T. Charreyre, *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, *27*, 653-692.
- [181] H.-G. Elias, *Macromolecules*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2005**, 698.
- [182] J. March, *Advanced Organic Chemistry - Reactions, Mechanisms, and Structure*, John Wiley & Sons, **1985**, 1362.
- [183] H. G. O. Becker, W. Berger, G. Domschke, *Organikum*, Wiley-VCH, **2004**, 852.
- [184] H. M. D. Bandara, T. R. Friss, M. M. Enriquez, W. Isley, C. Incarvito, H. A. Frank, J. Gascon, S. C. Burdette, *The Journal of Organic Chemistry* **2010**, *75*, 4817-4827.
- [185] N. Biswas, S. Umapathy, *The Journal of Physical Chemistry A* **2000**, *104*, 2734-2745.
- [186] Dissertation S. Altmaier, *Modifizierung und Funktionalisierung geordneter mesostrukturierter Materialien*, Fachbereich Chemie, Universität Hannover, **2003**.
- [187] M. Haeckel, L. Kador, D. Kropp, C. Frenz, H.-W. Schmidt, *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering* **2005**, 5939.
- [188] A. F. Thünemann, U. Schnöller, O. Nuyken, B. Voit, *Macromolecules* **2000**, *33*, 5665-5671.
- [189] H. van Aert, M. van Damme, O. Nuyken, U. Schnöller, K.-J. Eichhorn, K. Grundke, B. Voit, *Macromolecular Materials and Engineering* **2001**, *286*, 488-496.
- [190] A. F. Thünemann, U. Schnöller, O. Nuyken, B. Voit, *Macromolecules* **1999**, *32*, 7414-7421.
- [191] A. Staško, K. Szaboova, V. Cholvad, O. Nuyken, J. Dauth, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1993**, *69*, 295-304.

- [192] M. A. Tasdelen, M. U. Kahveci, Y. Yagci, *Progress in Polymer Science* **2011**, *36*, 455-567.
- [193] V. Sciannamea, R. Jerome, C. Detrembleur, *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 1104-1126.
- [194] L. Tebben, A. Studer, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 5034-5068.
- [195] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 2921-2990.
- [196] D. Bontempo, N. Tirelli, K. Feldman, G. Masci, V. Crescenzi, J. A. Hubbell, *Advanced Materials* **2002**, *14*, 1239-1241.
- [197] K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015-4039.
- [198] K. Matyjaszewski, J.-L. Wang, T. Grimaud, D. A. Shipp, *Macromolecules* **1998**, *31*, 1527-1534.
- [199] N. V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski, *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 2270-2299.
- [200] A. E. Smith, X. Xu, D. A. Savin, C. L. McCormick, *Polymer Chemistry* **2010**, *1*, 628-630.
- [201] W. N. Olmstead, Z. Margolin, F. G. Bordwell, *The Journal of Organic Chemistry* **1980**, *45*, 3295-3299.
- [202] F. G. Bordwell, D. J. Algrim, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 2964-2968.
- [203] J. Burkus, C. F. Eckert, *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80*, 5948-5950.
- [204] Diplomarbeit M. Riedel, *Synthese und Charakterisierung von pentafluorstyrolhaltigen Blockcopolymeren und Untersuchung dünner Polymerfilme mittels AFM*, Technische Universität Dresden, **2010**.
- [205] M. Riedel, J. Stadermann, H. Komber, F. Simon, B. Voit, *European Polymer Journal* **2011**, *47*, 675-684.
- [206] U. Georgi, M. Erber, J. Stadermann, M. Abulikemu, H. Komber, A. Lederer, B. Voit, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 2224-2235.
- [207] Dissertation J. Stadermann, *Funktionalisierte Blockcopolymere zur Herstellung reaktiver strukturierbarer Filme*, Technische Universität Dresden, **2010**.
- [208] R. B. Grubbs, J. M. Dean, M. E. Broz, F. S. Bates, *Macromolecules* **2000**, *33*, 9522-9534.
- [209] R. Krishnan, K. S. V. Srinivasan, *Macromolecules* **2003**, *36*, 1769-1771.
- [210] J. Zhu, D. Zhou, X. Zhu, G. Chen, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2004**, *42*, 2558-2565.
- [211] Cheng, Zhu, E. T. Kang, K. G. Neoh, *Langmuir* **2005**, *21*, 7180-7185.

- [212] E. Sprong, D. De Wet-Roos, M. Tonge, R. Sanderson, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2004**, *42*, 2502-2512.
- [213] J. C. Hulteen, R. P. Van Duyne, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **1995**, *13*, 1553-1558.
- [214] J. C. Hulteen, D. A. Treichel, M. T. Smith, M. L. Duval, T. R. Jensen, R. P. Van Duyne, *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 3854-3863.
- [215] S. T. Hess, T. P. K. Girirajan, M. D. Mason, *Biophysical Journal* **2006**, *91*, 4258-4272.
- [216] M. J. Rust, M. Bates, X. Zhuang, *Nat Meth* **2006**, *3*, 793-796.
- [217] F. Caruso, M. Massignani, H. Lomas, G. Battaglia *Polymersomes: A Synthetic Biological Approach to Encapsulation and Delivery*, in "Modern Techniques for Nano- and Microreactors/-reactions" Springer Berlin / Heidelberg, **2010**, 115-154.
- [218] R. Tong, D. A. Christian, L. Tang, H. Cabral, J. R. Baker, K. Kataoka, D. E. Discher, J. Cheng, *MRS Bulletin* **2009**, *34*, 422-431.
- [219] O. Onaca, R. Enea, D. W. Hughes, W. Meier, *Macromolecular Bioscience* **2009**, *9*, 129-139.
- [220] M.-H. Li, P. Keller, *Soft Matter* **2009**, *5*, 927-937.
- [221] M. R. Han, Y. Hirayama, M. Hara, *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 2784-2786.
- [222] S. Y. Grebenkin, B. V. Bol'shakov, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1999**, *37*, 1753-1761.
- [223] S. Y. Grebenkin, B. V. Bol'shakov, *Chemical Physics* **1998**, *234*, 239-248.
- [224] D. Chen, H. Liu, T. Kobayashi, H. Yu, *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 3610-3614.
- [225] U. Oertel, H. Mart, H. Komber, F. Böhme, *Optical Materials* **2009**, *32*, 54-61.
- [226] M. C. Carreño, G. F. Mudarra, E. Merino, M. Ribagorda, *The Journal of Organic Chemistry* **2004**, *69*, 3413-3416.
- [227] T. Kamei, M. Kudo, H. Akiyama, M. Wada, J. i. Nagasawa, M. Funahashi, N. Tamaoki, T. Q. P. Uyeda, *European Journal of Organic Chemistry* **2007**, *2007*, 1846-1853.
- [228] J. V. Ros-Lis, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, K. Rurack, H. Weißhoff, *European Journal of Organic Chemistry* **2007**, *2007*, 2449-2458.
- [229] Dissertation P. Matusche, *Polymere Diazosulfonate: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen im Photodruck sowie als Nachweisreagenz für phenolische Naturstoffe*, Institut für Technische Chemie - Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe, TU München, **1995**.
- [230] J. Lehmann, A. Linden, H. Heimgartner, *Helvetica Chimica Acta* **1999**, *82*, 888-908.
- [231] D.-S. Shin, Y.-S. Lee, *Synlett* **2009**, *20*, 3307-3310.

[232] P. Dubruel, B. Christiaens, M. Rosseneu, J. I. Vandekerckhove, J. Grooten, V. Goossens, E. Schacht, *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 379-388.

[233] K. Kuroda, W. F. DeGrado, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 4128-4129.

[234] C. Zhu, S. Jung, G. Si, R. Cheng, F. Meng, X. Zhu, T. G. Park, Z. Zhong, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 2869-2877.

DANKSAGUNG

Wie bei jedem großen Projekt, das man im Leben angeht, war auch das Ziel Dissertation nicht ohne die Unterstützung anderer erreichbar. Da die Art der Hilfe unterschiedlichster Art war, will ich an dieser Stelle möglichst allen Unterstützern namentlich danken.

Allen voran gilt mein Dank meiner Doktormutter Brigitte Voit – zum einen für die Möglichkeit meine Dissertation am IPF auf einem neuen spannenden Thema anfertigen zu können, für die Freiräume, die sie mir beim Arbeiten ließ und die Unterstützung bei meinen Entscheidungen. Besonders habe ich die hohe Effizienz ihrer Arbeitsweise und ihre Diskussionsfreudigkeit auf Basis ihres breiten Wissens schätzen gelernt.

Die Möglichkeit, diese Arbeit in einem fachübergreifenden Projekt durchführen zu können, war für mich ein besonderes Atout: Durch die Kollegen der Gruppe von Lukas Eng am IAPP der TU Dresden habe ich für mich neue und spannende Einblicke in die Welt der Lasertechnik und Photophysik erhalten. Der Hauptteil der Arbeit verlief über den direkten Kontakt zu Philipp Reichenbach, dem ich für die Geduld und Ausdauer bei den Versuchen mit meinen Polymeren und die angenehme Arbeitsatmosphäre danke. Gleiches gilt auch Thomas Kämpfe, der mit dem Start seiner Diplomarbeit zum Ende meiner Dissertation nochmal frischen Wind in unsere kleine Gruppe brachte.

Bei der Arbeit im Labor hatte ich während meiner Zeit am IPF Unterstützung von verschiedenen Personen: Dafür danke ich David Gräfe, Felix Schrön, und vor allem Hannes Gumz, dessen schier unendliche Geduld, Ausdauer und Sorgfalt mir gegen Ende der Arbeit unersetzlich waren.

Zur Charakterisierung meiner Materialien standen mir die Mitarbeiter der Abteilung Analytik zur Seite, deren Fähigkeiten ich schon während meiner Diplomarbeit dort schätzen gelernt habe: Ich danke Klaus-Jochen Eichhorn für die vielen erleuchtenden Diskussionen zu Analytik und der wunderbaren Welt der Musik. Für die detailgenaue Untersuchung der strukturellen Eigenschaften meiner Materialien mittels NMR-Spektroskopie und den gelegentlichen verbalen Klaps auf den Hinterkopf danke ich Hartmut Komber. Auch ohne seinen Side-Kick Andreas Korwitz wäre natürlich nichts gegangen! Dem Team der Chromatographie unter der Leitung von Albena Lederer bin ich für die vielen Messungen auch außer der Reihe zu Dank verpflichtet – vielen Dank deswegen an Susanne Boye, Petra Treppe und Christina Harnisch! Das gleiche gilt natürlich auch Liane Häussler und Kerstin Arnhold (Thermoanalysen), Roland Schulze (Ellipsometrie), Mikhail Malanin (IR-Spektroskopie), Dieter Fischer (Raman-Spektroskopie) und Eileen Schierz (die Allrounderin!). Nicht zu verschweigen ist natürlich, dass die nette Gesellschaft der Kaffeerunde um 2 mir so manchen Tag versüßt hat.

Ohne die ganzen photochemischen Charakterisierungen wäre die vorliegende Arbeit nur halb so umfangreich – ein Dank für die umfangreichen Untersuchungen und vielen Diskussionen zum Thema geht hierfür das tolle Ulrich Oertel und Bettina Pilch. Für die Hilfe bei der Fluoreszenzmikroskopie wiederum danke ich Emrah Demir. Vom Fluoreszenzscanner, dem Reinraum zur Waferpräparation und allem was sonst noch im MBC zur Verfügung stand, hätte ich ohne den Kontakt zu Anne Richter und Stefan Gramm nie erfahren – danke!

Viele Augen finden viele Fehler: In das Korrekturlesen der Arbeit nach Fertigstellung dieser haben Jens Gaitzsch, Maria Heuken, Jan Metje und Nils Henkel eine Menge Arbeit gesteckt – so manche Ungereimtheit wäre mir sonst sicherlich entgangen.

Für die angenehme Arbeitsatmosphäre danke ich allen Mitgliedern der ehemaligen Abteilung Polymerstrukturen. Carmen Krause sei erwähnt für die beständige Sorge um ihre Doktoranden und Studenten und die Organisation unserer Belange. Für gleiches danke ich auch Beate Marchlewski.

Weiterhin sollen besonders meine Weggefährten aus dem Büro L1 Erwähnung finden: DEN FUN-Office-Kollegen Frank Däbritz und vor allem Nikita Polikarpov, der mir ein guter Freund geworden ist. Schön war es natürlich auch mit ihren Nachfolgern Sourav Chakraborty und Banu Iyisan. Für die gute Laborgemeinschaft danke ich Kerstin Rieß und Lothar Jakisch.

Unter dem Motto „HTW is' voll okay!“ ging es Mittag für Mittag den Berg runter zur Mensa – der BMX-Bande danke ich für die wunderbar ablenkende und im Niveau variable Zeit zwischen 12 und 1. Speziell genannt seien Mary Heuken und Roger Socher, Michael Thomas Müller („Es gibt nur ein' Michi Müller!“), der ultimative Allwetter-Radler Karsten Brüning, die entschleunigten Andi Gödel und Claudine Dawson, unser Politikum Jens Gaitzsch, Tobias Villmow und Julius Rausch, sowie Martin Kirsten und Niclas Wiegand.

Jeden Dienstagabend habe ich mich die letzten Jahre auf die Volleyballtruppe gefreut: Danke, Kerstin Wustrack und Jürgen Nagel und Pionteck, Jan Roth und Hutschenreuter, Sven Pegel und Claudia Hinüber, Udo Blankschein und Ivan Raguzin! – eine Truppe wie euch werde ich so schnell nicht wieder finden. Immerhin haben wir zuletzt sogar den Chemie-Pokal ins IPF geholt – unschlagbar!

Durch alle Abteilungen hindurch haben wir es am Institut geschafft immer wieder schöne Doktorandenfeiern, Videoabende, Tippspiele, Weihnachtsfeiern, etc. zu organisieren. Diese angenehme Atmosphäre ist einer wirklich großen Anzahl von Leute zu verdanken – neben den schon im Text genannten waren das in alphabetischer Reihenfolge und ohne Anspruch auf Vollständigkeit: Dietmar Appelhans, Michael Erber, Andrea Gube, Stefan Hölzer, Anna Khalyavina, Martin Kirsten, Jörg Kluge, Robert Pötzsch, Anne Richter, Maria Riedel, Jan Stadermann, Christin Striegler, Sandra Tripp, Monika Warena, Mohamed Yassin, Hui Yee Yeong und last but definitely not least meine liebe Haiping Zhang.

Aber was wäre ich ohne mein Leben außerhalb der Arbeit? Veronika Hähnel, Maria Heuken und Inge Lindemann – ohne euch wäre es nicht das gleiche gewesen! Ich danke euch dafür, dass ihr mir außerordentlich wunderbare zehn Jahre in Dresden beschert habt. Nils Henkel, ohne dich hätte ich den Endspurt nicht geschafft, du bist mein Rückhalt und Glück.

Meine Schwester Susanne und ihre Familie waren mein familiärer Außenstützpunkt in Sachsen - ihr und ihrem Mann Thomas danke ich dafür, dass ihre Tür immer für mich offen stand. Hannes und Paul waren dabei früher regelmäßig das weltbeste Empfangskommando, wenn sie mich laut "Ullricke!!!" rufend und sich durch die Pendlermenge drängend vom Bahnhof abholten.

Meine Eltern: Was soll ich sagen? Sie haben mich zu der Person gemacht, die ich bin. Sie haben mich immer unterstützt und bedingungslos hinter mir gestanden. Ich werde ein Leben lang versuchen, euch das gleiche wiederzugeben. Danke!

VERSICHERUNG

(gemäß Anlage 1 der Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 23.02.2011)

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Es haben keine früheren Promotionsverfahren stattgefunden.

Diese Arbeit wurde von April 2009 bis Januar 2013 am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. in der Abteilung Polymerstrukturen unter der wissenschaftlichen Betreuung von Prof. Dr. Brigitte Voit angefertigt.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 23.02.2011 an.

Ulrike Georgi